



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
LICENCIATURA EN FÍSICA

ABSORCIÓN DE PAREJAS DE FOTONES
EN MOLÉCULAS ORGÁNICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

SAMUEL CORONA AQUINO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. HÉCTOR CRUZ RAMÍREZ



CIUDAD DE MÉXICO

DICIEMBRE, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Corona
Aquino
Samuel
55 18 31 20 35
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
311136650

2. Datos del tutor

Dr.
Héctor
Cruz
Ramírez

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Victor Manuel
Velázquez
Aguilar

4. Datos del sinodal 2

Dra. Maria del Pilar
Carreón
Castro

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Roberto de Jesús
León
Montiel

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Daniel
Sahagún
Sánchez

7. Datos del trabajo escrito

Absorción de parejas de fotones en moléculas orgánicas
76 p
2019

A mi familia.

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por el apoyo que siempre me ha dado a lo largo de la vida y, estoy seguro, me seguirán dando. Por supuesto el agradecimiento es especial a mi mamá, Graciela, por todo lo que ha hecho por nosotros.

Agradezco también a mi asesor, el Dr. Héctor Cruz Ramírez, por el apoyo, enseñanzas y oportunidades brindadas a lo largo de estos años de conocerlo. Doy las gracias a los doctores Víctor Manuel Velázquez Aguilar, María del Pilar Carreón Castro, Roberto de Jesús León Montiel y Daniel Sahagún Sánchez, por aceptar ser parte del jurado y el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Gracias también a todos mis compañeros del laboratorio porque siempre había algo que aprender con ellos, especialmente agradezco a Omar y Mayte por todo el apoyo y retroalimentación a lo largo del proyecto. Aquí es importante agradecer nuevamente al Dr. Roberto León Montiel pues sin sus comentarios y ayuda no habría sido posible este trabajo. Extiendo el agradecimiento a la Dra. Violeta Álvarez por el tiempo y la ayuda otorgada en la preparación de todas las muestras.

A Isael Herrera y Alberto del Ángel por su invaluable amistad a lo largo de estos años.

Gracias a Patricia Mondragón por su apoyo en todos los sentidos.

Índice general

1. Introducción	1
2. Absorción de dos fotones	4
2.1. <i>TPA</i> inducido con fuentes clásicas.	4
2.2. Sistemas moleculares a estudiar: <i>RhB</i> y <i>ZnTPP</i>	8
3. Conversión paramétrica descendente espontánea	13
3.1. Teoría de <i>SPDC</i>	13
3.2. Interferencia Hong-Ou-Mandel.	17
4. Absorción de dos fotones entrelazados	23
4.1. Dependencia lineal de la tasa de <i>ETPA</i> con la intensidad del campo.	24
4.2. Cálculo de la probabilidad de absorción con un estado <i>SPDC</i>	26
4.3. Tasa de absorción desde un modelo probabilístico.	30
5. Desarrollo experimental	33
5.1. Montaje de la fuente <i>SPDC</i> con distribución espacial colineal.	34
5.1.1. Caracterización.	36
5.1.2. Medición de la sección eficaz de <i>ETPA</i> con la fuente colineal.	38
5.2. Montaje de la fuente <i>SPDC</i> con distribución espacial no colineal.	46
5.2.1. Medición de la sección eficaz de <i>ETPA</i> con control del retraso entre fotones.	49
6. Conclusiones	62
A. Curvas de coincidencias obtenidas con la fuente en el régimen no colineal.	64

Absorción de parejas de fotones en moléculas orgánicas

por

Samuel Corona Aquino

Resumen

Se presentan las bases teóricas y un estudio experimental de la absorción de dos fotones entrelazados en un par de colorantes: rodamina B disuelta en metanol y una solución de tetrafenilporfirina de zinc en tolueno. Como fuente para la excitación se utilizan parejas de fotones generadas mediante conversión paramétrica descendente espontánea tipo I utilizando como medio con propiedades ópticas no lineales un cristal de β -Borato de Bario. Se trabaja con fotones centrados en una longitud de onda de 810 nm. El trabajo experimental se divide en dos partes, en la primera se utiliza una fuente de parejas de fotones colineal en donde el único grado de libertad es la concentración de las soluciones. En la segunda parte se realiza una configuración de la fuente no colineal permitiendo tener un grado de libertad extra: los tiempos de llegada de los fotones a la muestra, permitiendo estudiar el efecto que tienen las correlaciones temporales de las parejas en la absorción.

El esquema de mediciones se basa cuantificar la atenuación del haz una vez que interactúa con el sistema molecular y con ello calcular la tasa de absorción de dos fotones entrelazados. Se calculan también los valores de la sección eficaz de cada molécula como función de la concentración.

Se encuentra que en la primera configuración los datos que se obtienen son consistentes con valores reportados previamente por otros laboratorios. Contrario a lo anterior, cuando se realizan pruebas de la relación entre las correlaciones temporales de las parejas y la tasa de absorción, los resultados son inconsistentes con los primeros; se da una posible explicación sobre este comportamiento y se propone un nuevo esquema de medición para recuperar la consistencia de los resultados.

Capítulo 1

Introducción

La absorción de dos fotones, *TPA* por las siglas en inglés de *two photon absorption*, es un proceso no lineal de segundo orden mediante el cual una molécula o átomo puede alcanzar un estado excitado pasando por un nivel intermedio al absorber dos fotones. Una condición para lograr la transición es que la diferencia de energía entre el estado final y el inicial sea igual a la suma de las energías de los fotones absorbidos.

Este proceso fue descrito por primera vez en 1931 por Maria Göppert Mayer como parte de su tesis doctoral y gracias a la importancia de su trabajo se designó como Göpert-Mayer (GM) a la unidad de medida de la sección eficaz (σ) [1]. La sección eficaz de una molécula cuantifica la eficiencia del proceso y por tanto caracteriza su absorción; en el caso de *TPA*, σ tiene valores típicos en el orden de 10^2 GM, donde $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molécula}^{-1}$. Debido a la baja eficiencia de *TPA* se necesitan láseres pulsados para lograr el efecto, pues se requieren de altas potencias pico para aumentar la probabilidad de que dos fotones estén disponibles para su absorción. Por esta razón no fue sino hasta 1961 que se observó experimentalmente este proceso gracias a la invención del láser [2].

Otra característica importante es que la interacción debe darse en un área muy pequeña para aumentar la densidad de energía suministrada a la muestra de forma que al enfocar el láser

en el sistema molecular, solo se propiciará el efecto en la región cercana al plano focal y no en todo el volumen de interacción como ocurre en el caso de absorción de un solo fotón (*1PA* por las siglas en inglés de *one photon absorption*). Este tipo de interacción localizada permite que *TPA* sea utilizado para aplicaciones como microscopía donde favorablemente logra incrementar la resolución y permite tener una mayor penetración en las muestras [3]. Además, dado que las reglas de selección de *TPA* no son las mismas que las reglas para *1PA* se pueden implementar técnicas de espectroscopía por *TPA* que permiten estudiar la simetría de los estados excitados en cromóforos e identificar niveles energéticos a los que no se podían acceder mediante la interacción con un solo fotón [4].

A partir de la invención del láser se pudieron implementar experimentalmente muchos de los fenómenos no lineales, actualmente con la ingeniería cuántica de la luz se realizaron experimentos predichos por la mecánica cuántica y además permite la posibilidad de estudiar de nueva cuenta experimentos ya implementados con óptica clásica. Uno de esos experimentos es el proceso de absorción de dos fotones entrelazados, *ETPA* por las siglas en inglés de *entangled two photon absorption*, en donde se logran mejoras en diferentes aspectos respecto al análogo clásico ¹.

En el presente trabajo se estudia de manera experimental el proceso de absorción de fotones entrelazados. Como fuente se utilizaron parejas de fotones generadas mediante el proceso de conversión paramétrica descendiente espontánea, *SPDC* por las siglas en inglés de *spontaneous parametric down conversion*. Los sistemas moleculares estudiados fueron dos colorantes: una solución de rodamina B en metanol y una solución de tetrafenilporfirina de zinc en tolueno.

Se tienen dos objetivos generales a cumplir en ésta tesis: el primero de ellos es medir la sección eficaz de ambas moléculas como función de la concentración, el segundo es estudiar la importancia de las correlaciones temporales de la fuente en el proceso de absorción.

¹A lo largo de este trabajo las siglas *TPA* harán referencia al proceso de absorción de dos fotones inducido por un haz láser, además se usará de manera indistinta el término *absorción de dos fotones en el régimen clásico*. Para hacer referencia a la absorción de parejas de fotones entrelazados se usarán las siglas *ETPA* o, en su defecto, se usará la expresión *absorción de dos fotones en el régimen cuántico*.

El contenido de la tesis se estructura de la siguiente manera: en el capítulo dos se presenta un modelo de la interacción de luz con materia considerando un átomo hidrogenoide y la aproximación eléctrica-dipolar; dicho modelo servirá para encontrar la probabilidad de *TPA*. Posteriormente se presenta la tasa de absorción generada por una fuente coherente cuasi-monocromática como lo es un láser. Para cerrar el capítulo se presentan las muestras a estudiar y las propiedades que caracterizan su absorción.

En el tercer capítulo se encontrará la teoría de producción de parejas de fotones mediante *SPDC* con el fin de obtener el estado cuántico de las parejas que interactuarán con la muestra. En la segunda parte del capítulo se describe el fenómeno de interferencia Hong-Ou-Mandel (HOM), el cual permite la caracterización de la fuente usada durante el experimento.

El propósito del capítulo cuatro es usar los conceptos mostrados en los dos anteriores para modelar la interacción de un estado *SPDC* con materia y, a partir de ello, obtener la probabilidad de transición por *ETPA*. Se presenta también el cálculo de la tasa de absorción obtenida mediante un modelo probabilístico que permite relacionar la expresión con cantidades medibles en el experimento y entonces hacer el cálculo directo de la sección eficaz de absorción de dos fotones entrelazados.

El protocolo experimental, las curvas de absorción y los valores de las secciones eficaces obtenidos así como la discusión sobre ellos se presentan en el capítulo cinco. De la misma forma, se muestra la caracterización de ambas fuentes usadas en el desarrollo experimental y se menciona tanto el trabajo actual que se está implementando como las metas a futuro. Finalmente en el capítulo seis se describen las conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

Absorción de dos fotones

2.1. *TPA* inducido con fuentes clásicas.

Como se mencionó en la motivación de este trabajo, el proceso a estudiar es la transición electrónica en una molécula mediante la absorción de dos fotones tal que la suma de las energías de ambos fotones sea igual a la diferencia de energía de los estados final, $|e\rangle$, e inicial $|g\rangle$. Como se puede ver en la figura 2-1, la transición puede ser lograda mediante diferentes caminos pues los fotones involucrados pueden alcanzar distintos niveles intermedios y desde ahí lograr la transición completa al estado excitado de la molécula.

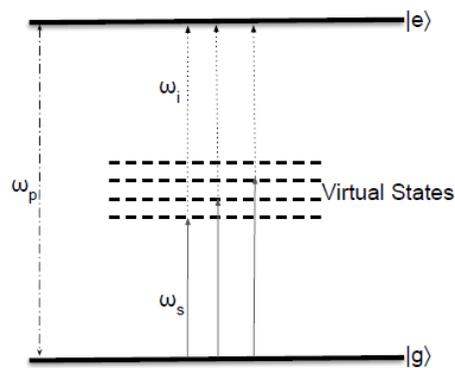


Figura 2-1: Esquema básico de la absorción de dos fotones.

El tratamiento de esta sección se basa en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo de segundo orden. Para lograrlo primero se presenta el hamiltoniano de interacción entre el átomo y el campo utilizado. El modelo se realiza para un átomo hidrogenoide que inicialmente se encuentra en su estado base, $|g\rangle$, y el campo está en un estado inicial $|\psi_i\rangle$ [6]. Bajo la aproximación dipolar se tiene que el hamiltoniano de acople estará dado por

$$\hat{H}_I(t) = \frac{e}{mc} \hat{p}(t) \cdot \hat{A}(t), \quad (2-1)$$

donde $\hat{p}(t)$ es el operador de momento del electrón de valencia del átomo considerado y $\hat{A}(t)$ es el potencial vectorial del campo que depende únicamente del tiempo pues está evaluado en la posición del átomo $\vec{r} = 0$.

El hamiltoniano de la ecuación 2-1 podría contener información proporcional al cuadrado del potencial vectorial, sin embargo, los procesos de dos fotones a primer orden resultan del término \hat{A}^2 mientras que a segundo orden provienen del término $\hat{p}(t) \cdot \hat{A}(t)$, de manera que las contribuciones multipolares superiores se pueden despreciar en éste tratamiento [19].

$\hat{A}(t)$ se puede descomponer en sus frecuencias negativas y positivas, $\hat{A}(t) = \hat{a}(t) + \hat{a}^\dagger(t)$. La evolución temporal del sistema en la representación de interacción esta dada por el operador de evolución temporal unitario, $\hat{U}(t)$, que a segundo orden satisface la relación siguiente

$$\hat{U}(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}_I(t') - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} dt_1 dt_2 \Theta(t_1 - t_2) \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2), \quad (2-2)$$

con $\Theta(t_1 - t_2)$ la función de Heaviside, que toma el valor 0 cuando su argumento es menor que 0 y es igual a 1 si el argumento de la función es mayor o igual que 0.

Dadas las condiciones iniciales a este problema, la probabilidad de que el átomo sea llevado a un estado excitado $|f\rangle$ al tiempo t es

$$P_{g \rightarrow f} = \sum_{|\psi_f\rangle} \left| \langle \psi_f | \langle f | \hat{U}(t) | g \rangle | \psi_i \rangle \right|^2, \quad (2-3)$$

donde la suma se extiende sobre todos los posibles estados finales del campo.

Ya que la probabilidad esta dada como la suma de todos los términos correspondientes a la absorción y emisión de cualquier número de fotones, la parte de *TPA* debe predominar cuando la absorción de un solo fotón esté excluida por la falta de componentes en el campo que oscilen con frecuencias que correspondan a energías iguales a las de la transición completa. Otro caso que debe ser excluido es el proceso de segundo orden que considera la absorción y emisión consecutiva de un fotón, esto se cumple también pues nunca se satisface la condición $\omega_1 - \omega_2 = \omega_f$ para cualesquiera dos frecuencias ω_1 y ω_2 en el campo.

La probabilidad de que la transición se logre mediante la absorción de los dos fotones puede ser evaluada permitiendo que la suma de la ecuación 2-3 se extienda sobre todos estados del campo pero considerar unicamente los términos en la expansión a segundo orden de $\hat{U}(t)$ que contengan un producto de dos operadores de aniquilación, que son los términos que dan paso a *TPA*.

Entonces la probabilidad de transición se puede escribir como [7],

$$P_{g \rightarrow f} = \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 M_{\hat{d}}(t_1, t_2) M_{\hat{E}}(t_1, t_2) \right|^2, \quad (2-4)$$

donde

$$\begin{aligned} M_{\hat{E}}(t_1, t_2) &= \langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle + \langle \psi_f | \hat{E}_1^{(+)}(t_2) \hat{E}_2^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle, \\ M_{\hat{d}}(t_1, t_2) &= \langle f | \hat{d} | j \rangle \langle j | \hat{d} | g \rangle e^{-i(\epsilon_j - \epsilon_f)t_2} e^{-i(\epsilon_g - \epsilon_j)t_1}, \end{aligned} \quad (2-5)$$

con ϵ_f, ϵ_g y ϵ_j las energías de los estados final, base e intermedios y $\langle f | \hat{d} | j \rangle \langle j | \hat{d} | g \rangle$ son los elementos de la matriz de transición del operador de momento dipolar \hat{d} . Además se usa la descomposición del campo eléctrico en sus frecuencias positivas y negativas, considerando únicamente el término

$$\hat{E}_k^{(+)}(t) = \sqrt{\frac{\hbar \omega_k^0}{4\pi \epsilon_0 c A}} \int d\omega_k \hat{a}(\omega_k) e^{-i\omega_k t}, \quad (2-6)$$

con k corriendo en cada uno de los campos, c la velocidad de la luz, ϵ_0 la permitividad del vacío, A el área de interacción de la muestra con el campo y \hat{a} el operador de aniquilación para un fotón con frecuencia ω_k y ω_k^0 la frecuencia central.

La generalización de la ecuación 2-4 cuando el estado inicial del campo es un estado mixto se puede escribir como [11]

$$P_{g \rightarrow f} = \int_0^t \int_0^t \int_0^t \int_0^t dt'_1 dt'_2 dt_1 dt_2 M_{\hat{d}}^*(t'_1, t'_2) G^2(t'_1, t'_2; t_1 t_2) M_{\hat{d}}(t'_1, t'_2), \quad (2-7)$$

donde G^2 es la función de correlación de segundo orden del campo. Siguiendo de nueva cuenta lo hecho en la referencia [11], se hace un estudio de la probabilidad de *TPA* usando un láser para excitar la muestra. El modelo para describir el láser es considerar una base de estados coherentes y su matriz de densidad en la *representación P*, con la que se calcula la función de correlación [23]. Se considera además, para modelar el láser, que éste tiene una amplitud fija y la frecuencia presenta pequeñas variaciones aleatorias, con un espectro dado por una función Lorentziana.

Usando entonces la función de correlación de segundo orden y haciendo el cálculo a partir de la ecuación 2-7 se encuentra que la tasa de absorción es [11]

$$R_{Abs}^l = I^2 |d(\omega_0)|^2 \frac{2(4\Delta\omega + \frac{1}{2}\kappa_f)}{(4\Delta\omega + \frac{1}{2}\kappa_f)^2 + (2\omega_0 - \omega_f)^2}, \quad (2-8)$$

con $\Delta\omega$ siendo el ancho de banda del láser utilizado, ω_0 la frecuencia central, κ_f contiene información sobre el tiempo de vida del estado final y $d(\omega_0)$ guarda la información sobre los elementos de matriz de las transiciones $|g\rangle \rightarrow |j\rangle$ y $|j\rangle \rightarrow |f\rangle$.

De la expresión 2-8 se observa que la tasa de absorción tiene una dependencia cuadrática con el campo; éste término no lineal se puede entender al considerar el proceso como un fenómeno a dos pasos, es decir, la expresión toma en cuenta la probabilidad de que un fotón arribe a la muestra y lleve al sistema a un estado intermedio, esta probabilidad es lineal con la intensidad del campo. Una vez que el átomo se encuentra en ese estado intermedio, se debe considerar

la otra probabilidad de que un segundo fotón interactúe con el medio y logre la transición completa, donde ésta última también va lineal con el campo de manera que la acción completa exhibe la dependencia cuadrática antes mostrada.

2.2. Sistemas moleculares a estudiar: *RhB* y *ZnTPP*.

Una vez que se observó experimentalmente la absorción de dos fotones la aplicación inmediata para *TPA* fue la espectroscopía y microscopía con sus diferentes variantes, siendo la microscopía de fluorescencia inducida por dos fotones una de las técnicas más importantes y que hasta ahora se implementa pues permite el análisis *in vivo* de células y de diferentes proteínas [8]. Por supuesto que la parte más importante para esta técnica es la elección correcta de los compuestos a utilizar llamadas pruebas fluorescentes o fluoróforos que se pueden clasificar en dos grandes grupos: los fluoróforos intrínsecos y los extrínsecos [9]; los primeros son aquellos que ocurren naturalmente, es decir que se estudian directamente mientras que los extrínsecos se tienen que añadir a una muestra que se desee estudiar y que no presente fluorescencia por sí sola. Un ejemplo de interés para ésta tesis es el caso de la rodamina B, un fluoróforo extrínseco ampliamente usado como colorante y marcador para la microscopía de fluorescencia.

La familia de las rodaminas poseen un pico de absorción máxima entre 480 nm y 600 nm mientras que su emisión se presenta entre los 510 nm y los 615 nm y se utilizan principalmente para etiquetar anticuerpos debido a su alto coeficiente de extinción molar $\epsilon \simeq 80\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ y a su tiempo de vida de alrededor de 10 ns; las dos características anteriores lo hacen un buen estándar para la corrección de espectros [9]. La estructura molecular y el espectro de emisión se muestran en las figuras 2-2 y 2-3¹, mientras que la comparación entre el espectro de absorción de un solo fotón y el de dos fotones se puede ver en la figura 2-4.

En la figura 2-4 el eje de las ordenadas está en escala logarítmica pero la absorción de un solo fotón (línea punteada) se muestra en unidades arbitrarias. El eje de las abscisas muestra

¹Las figuras 2-3 y 2-6 se tomaron con ayuda de la Dra. Violeta Álvarez y con las facilidades otorgadas por la Dra. Pilar Carreón Castro, titular del laboratorio de Nanopelículas del ICN-UNAM, a quienes agradecemos el apoyo.

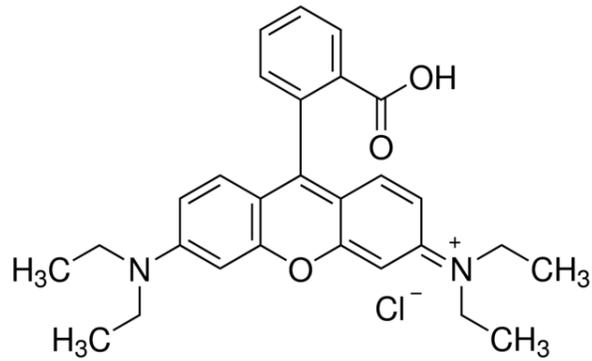


Figura 2-2: Estructura molecular de la rodamina B.

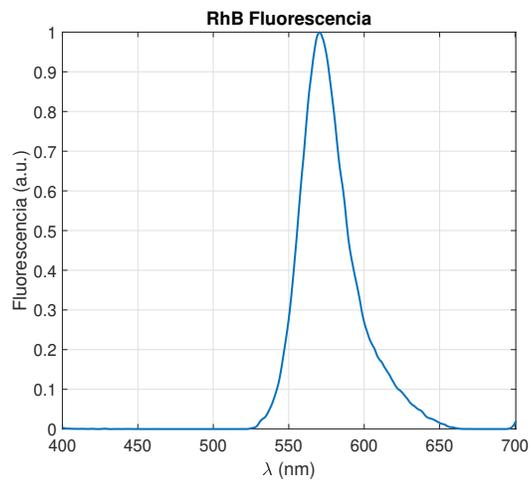


Figura 2-3: Espectro de emisión de la molécula de rodamina B disuelta en metanol.

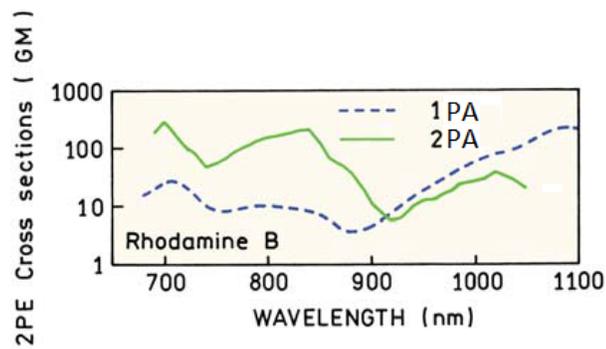


Figura 2-4: Comparación entre los espectros de absorción de un solo fotón y dos fotones para *RhB*. Imagen tomada de [9].

las longitudes de onda de excitación para el proceso de dos fotones por lo que la curva de *IPA* debe entenderse como la absorción graficada como función del doble de la longitud de onda de excitación, es esto implica que si se desea saber, por ejemplo, la absorción de un solo fotón de la rodamina B en 400 nm entonces se tendrá que ver la intensidad relativa de la curva punteada a 800 nm. Este comportamiento diferente es de esperarse debido a que las reglas de selección no son las mismas para ambos procesos [4].

La forma de cuantificar la eficiencia del proceso de absorción de dos fotones es con la *sección eficaz* de la molécula, que a su vez está directamente relacionada con el coeficiente de extinción molar el cual es una medida de la probabilidad de que se complete una transición electrónica. Si se considera una muestra de ancho dx que contenga n moléculas absorbentes e interactúa con un haz de luz con intensidad I , entonces la intensidad de luz que se absorbe, dI , por unidad de longitud es proporcional a la intensidad incidente en la muestra, a la sección eficaz, σ , y al número de moléculas por cm^3 , como se muestra en la ecuación 2-9.

$$\frac{dI}{dx} = -I\sigma n. \quad (2-9)$$

Al resolver la ecuación anterior con la condición inicial $I(x = 0) = I_0$ se obtiene la ley de Beer-Lambert, la cual establece que

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma nd, \quad (2-10)$$

donde d es el grosor de la muestra. Además, como ya se mencionó, se puede hacer un vínculo entre la sección eficaz y el coeficiente de absorción molar mediante la siguiente relación

$$\sigma = 2.303 \frac{\epsilon c}{n}, \quad (2-11)$$

donde c es la concentración de la solución. Expresando el número de moléculas el términos de la concentración y del número de Avogadro, se obtiene finalmente que $\sigma = 3.82 \times 10^{-21} \epsilon \text{ cm}^2$.

La segunda molécula a estudiar es tetrafenilporfirina de zinc, cuya estructura molecular se

presenta en la figura 2-5. En este caso, la eficiencia cuántica de fluorescencia de la molécula pequeña, por lo que no se utiliza como marcador al igual que la rodamina, a pesar de esto es ampliamente utilizada en procesos de absorción de dos fotones gracias a la estructura aromática que presenta, es decir gracias a la estructura anular típica de las porfirinas [29], siendo las porfirinas el cromóforo de este compuesto. Un cromóforo es la parte de la molécula que le otorga su color y es, además, la parte que sufre más cambios después de la excitación [10].

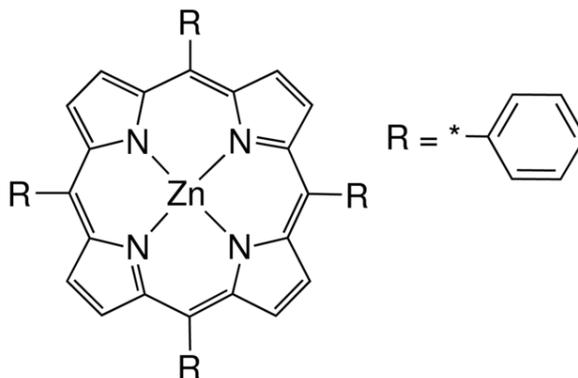


Figura 2-5: Estructura molecular de tetrafenilporfirina de zinc.

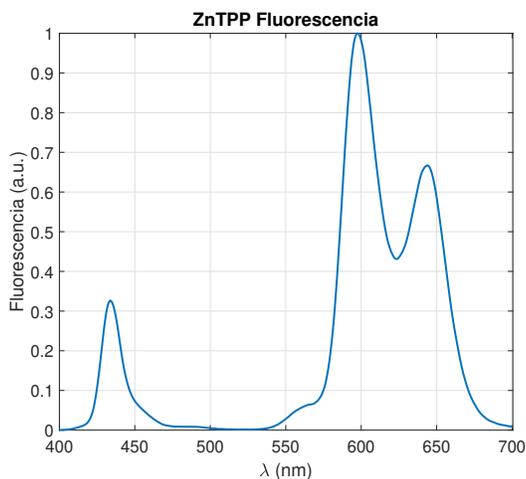


Figura 2-6: Espectro de emisión de la molécula de tetrafenilporfirina de zinc disuelta en tolueno.

Desafortunadamente, para ésta molécula no se cuenta con el espectro de absorción de dos fotones como el que se presenta en la figura 2-4 [20], por lo que solo se presenta el espectro de emisión de un solo fotón en la figura 2-6 y en la parte b) de la figura 5-5 se muestra el espectro

de absorción de la molécula.

Capítulo 3

Conversión paramétrica descendente espontánea

3.1. Teoría de *SPDC*

El proceso de conversión paramétrica descendente espontánea, *SPDC* por las siglas en inglés de *spontaneous parametric down conversion*, se refiere al hecho de tener un haz de luz láser interactuando con un medio con propiedades ópticas no lineales caracterizado por $\chi^{(2)}$; durante ésta interacción existe la probabilidad de que uno de los fotones incidentes del haz mencionado, llamado en adelante bombeo, decaiga en un par de fotones. Debido a que es un evento probabilístico, los fotones con mayor probabilidad de emisión son aquellos que se acerquen a satisfacer conservación de la energía y de momento, es decir, que se cumpla que

$$\begin{aligned}\omega_p &= \omega_s + \omega_i, \\ \vec{k}_p &= \vec{k}_s + \vec{k}_i,\end{aligned}\tag{3-1}$$

donde los subíndices p, s, i etiquetan a los fotones de bombeo, señal y acompañante respectivamente. La frecuencia de cada uno es ω y \vec{k} es el vector de onda de los tres fotones involucrados.

A la propiedad de conservar momento y energía, en este contexto, se les conoce como condiciones de *empatamiento de fase*, *PM* por las siglas en inglés de *phase-matching coinditions*. Tales condiciones se presentan esquemáticamente en la parte a) de la figura 3-1.

La conversión se puede clasificar de acuerdo con el tipo de empatamiento de fases el cual puede ser tipo I o tipo II; en el primer caso la polarización de los fotones generados es paralela entre sí y ortogonal a la del bombeo, mientras que en el tipo II la polarización de los dos fotones resultantes es ortogonal entre sí.

Si se piensa en la conservación de momento transversal, entonces se puede asegurar que los fotones tienen una mayor probabilidad de ser detectados espacialmente en una distribución angular en forma cónica para el tipo I no colineal. Si el proceso es colineal, como su nombre lo indica, los vectores de onda de los fotones resultantes estarán sobre el mismo eje óptico que el del bombeo. En cambio, para el segundo tipo, la generación de los fotones se da con mayor probabilidad en aquellos que presentan una distribución espacial contenida en dos conos, cada uno compuesto con una única polarización siempre que el empatamiento de fases sea no colineal, como se presenta en la parte b) de la figura 3-1.

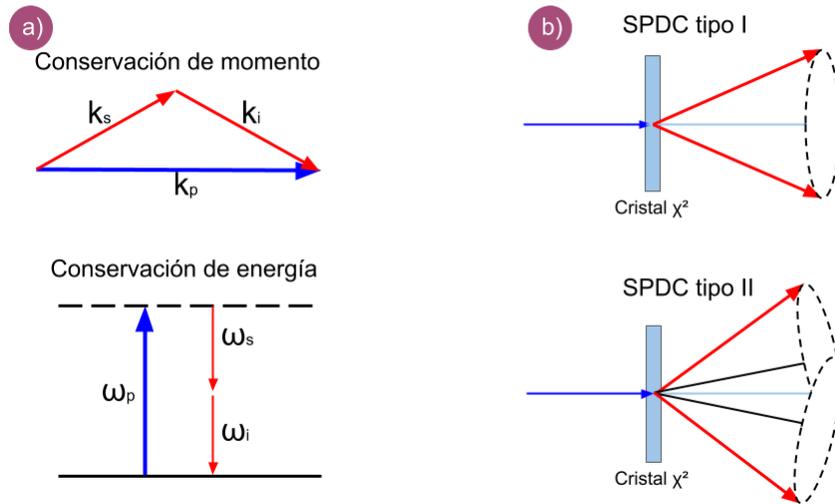


Figura 3-1: a)Condición de empatamiento de fases. b)Esquema del proceso *SPDC*

El hamiltoniano de interacción que describe el proceso de conversión paramétrica está dado

por [15]

$$\hat{H}_I = C\epsilon_0 \int_V dV \chi^{(2)} \hat{E}_p^{(+)} \hat{E}_s^{(-)} \hat{E}_i^{(-)} + H.c., \quad (3-2)$$

donde $\hat{E}_p^{(+)}$, $\hat{E}_s^{(-)}$ y $\hat{E}_i^{(-)}$ son los operadores del campo eléctrico del bombeo, señal y acompañante respectivamente, $\chi^{(2)}$ es quien caracteriza la no-linealidad del cristal, C es una constante y ϵ_0 es la permitividad del vacío. El estado de *SPDC* se calcula entonces a partir de la teoría de perturbaciones de primer orden y está dado por [16]

$$|\psi\rangle = |0\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}(t') |0\rangle, \quad (3-3)$$

que representa la generación de las parejas a partir de las fluctuaciones del vacío.

Para un proceso colineal en donde la información espacial contenida en los vectores de onda no se toma en cuenta, la solución general del estado 3-3 toma la siguiente forma [17]

$$|\psi\rangle = \int d\omega_s \int d\omega_i \alpha(\omega_s + \omega_i) \phi(\omega_s, \omega_i) \hat{a}^\dagger(\omega_s) \hat{a}^\dagger(\omega_i) |0\rangle, \quad (3-4)$$

para el caso colineal, de manera que la información sobre los vectores de onda no se considera. En la donde $\alpha(\omega_s + \omega_i)$ es la función espectral del bombeo y $\phi(\omega_s, \omega_i)$ es la función de empatamiento de fases o función de phase-matching. El producto de las dos funciones anteriores es conocida como función de amplitud conjunta, *JSA* por las siglas en inglés de *joint spectral amplitude*, y su módulo cuadrado es la probabilidad de emisión de una pareja con frecuencias ω_s y ω_i . La función espectral del bombeo regularmente se puede escribir como una distribución gaussiana centrada en ω_p y con ancho igual al ancho de banda de la fuente utilizada, por otro lado la función de *PM* queda descrita por la ecuación

$$\phi(\omega_s, \omega_i) = \text{sinc} \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) e^{-i(\frac{\Delta k L}{2})}, \quad (3-5)$$

donde L es la longitud del cristal, $\Delta k \equiv \Delta k(\omega_s, \omega_i) = k_s(\omega_s) + k_i(\omega_i) - k_p(\omega_s + \omega_i)$ es el *phase-mismatch* y $k_{s,i,p}$ es el vector de onda para los fotones señal, acompañante y de bombeo

[28]. Si la *JSA* se puede escribir como un producto de dos funciones que contengan cada una las propiedades del fotón señal y del fotón acompañante se dice que el estado es separable $f(\omega_s, \omega_i) = f_s(\omega_s)f_i(\omega_i)$, de lo contrario el estado generado es no separable y por lo tanto se dice que está enredado en las propiedades que no permiten su separabilidad. En éste caso, como se puede ver en la ecuación 3-4 el estado producido mediante *SPDC* es inherentemente enredado en frecuencias.

Si se reescribe la ecuación 3-4 en términos de las variables

$$\begin{aligned}\Omega_s &= \omega_s - \omega_s^0, \\ \Omega_i &= \omega_i - \omega_i^0, \\ \Omega_p &= \Omega_s + \Omega_i,\end{aligned}\tag{3-6}$$

se obtiene que

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \int d\Omega_s d\Omega_i \alpha(\Omega_s + \Omega_i) \text{sinc}\left(\frac{[k_p(\Omega_p) - k_s(\Omega_s) - k_i(\Omega_i)]L}{2}\right) \times \\ &\times e^{-i\left(\frac{[k_p(\Omega_p) - k_s(\Omega_s) - k_i(\Omega_i)]L}{2}\right)} \left|\omega_s^0 + \Omega_s\right\rangle_s \left|\omega_i^0 + \Omega_i\right\rangle_i,\end{aligned}\tag{3-7}$$

con ω_j^0 las frecuencias centrales de la distribución de los fotones generados para $j = s, i$. Ahora se expande $k_j(\Omega_j)$ a primer orden para $j = p, s, i$ obteniendo $k_j(\Omega_j) \simeq k_j^0 + N_j\Omega_j$, donde N_j es el inverso de la velocidad de grupo y $k_p^0 = k_s^0 + k_i^0$. Se considera además, por simplicidad, que

$$N_p = \frac{N_s + N_i}{2},\tag{3-8}$$

es la condición de empatamiento de la velocidad de grupo [13].

Con las nuevas variables Ω_j y la condición de la ecuación 3-8 se puede reescribir la función sinc de 3-7 como

$$\text{sinc}\left(\frac{[k_p(\Omega_p) - k_s(\Omega_s) - k_i(\Omega_i)]L}{2}\right) = \text{sinc}\left(\frac{(N_s - N_i)L}{2} \frac{\Omega_i - \Omega_s}{2}\right).\tag{3-9}$$

Finalmente, definiendo el tiempo de coherencia¹ como

$$T_e = \frac{N_s - N_i}{2} L, \quad (3-10)$$

y haciendo un desarrollo análogo al realizado para la función sinc pero ahora para el argumento de la exponencial en la ecuación 3-7, se obtiene la *JSA* con la forma siguiente [13]:

$$f(\Omega_s, \Omega_i) = \alpha(\Omega_s + \Omega_i) \text{sinc} \left[\frac{T_e}{2} (\Omega_i - \Omega_s) \right] e^{i \frac{LN_p}{2} (\Omega_s + \Omega_i)} e^{-i \frac{LN_s}{2} \Omega_i} e^{-i \frac{LN_i}{2} \Omega_s}. \quad (3-11)$$

Como se puede ver en los últimos términos de la ecuación 3-11, los fotones son distinguibles pues los tiempos de arribo son diferentes para el señal y el acompañante. Para hacerlos indistinguibles se necesita introducir un retraso temporal de $LN_s/2$ en el fotón acompañante y un *delay* de $LN_i/2$ para el fotón señal [12]. Una vez que se ha introducido el retraso temporal en los fotones entonces se tiene una *JSA* descrita por

$$f(\Omega_s, \Omega_i) = \alpha(\Omega_s + \Omega_i) \text{sinc} \left[\frac{T_e}{2} (\Omega_i - \Omega_s) \right] e^{i \frac{LN_p}{2} (\Omega_s + \Omega_i)}, \quad (3-12)$$

haciendo así indistinguibles temporalmente a los fotones generados. Si la ecuación 3-12 se sustituye en la expresión 3-4 se obtiene el estado *SPDC* que será utilizado para derivar la probabilidad de absorción de dos fotones indistinguibles en la sección 4.2.

3.2. Interferencia Hong-Ou-Mandel.

Una de las características más importantes dentro del desarrollo de la teoría cuántica, es el concepto de interferencia cuántica, que al no tener un análogo clásico es una herramienta de gran importancia para todo tipo de aplicaciones [26], [28].

En este capítulo se explica un tipo de interferencia conocida como *Interferencia Hong-Ou-Mandel* en honor a los tres físicos que la desarrollaron y llevaron a cabo experimentalmente por

¹En este trabajo se usará de manera indistinta la expresión *tiempo de enredamiento* o *tiempo de coherencia*.

primera vez en 1987 [25]. Esto se hace para caracterizar la fuente que se utilizará en el desarrollo experimental de este trabajo, pues la interferencia HOM es sensible a algunas características de la luz no clásica como la forma espectral de la fuente, el tiempo de coherencia de los fotones generados o el nivel de correlación. En este caso se utilizará esta interferencia para asegurar la indistinguibilidad de las parejas y medir su tiempo de coherencia.

Si se consideran dos fotones llegando a un divisor de haz balanceado, *BS* por las siglas en inglés de *beam splitter*, como se muestra en la figura 3-2, entonces el estado a la entrada del *BS* estará dado por

$$|\psi_{in}\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{b}_1^\dagger |0\rangle, \quad (3-13)$$

donde \hat{a}_1^\dagger y \hat{b}_1^\dagger son los operadores de creación para el modo *a* y *b* respectivamente.

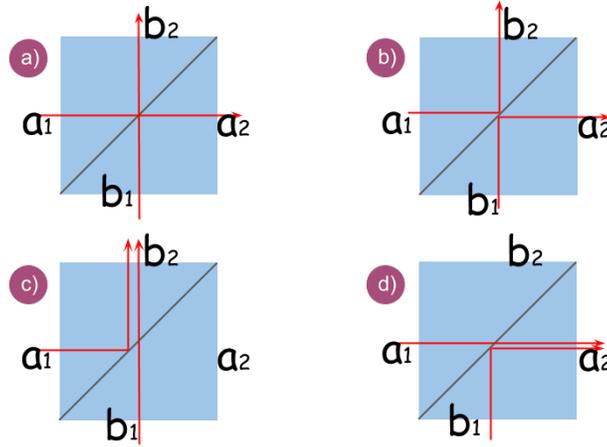


Figura 3-2: Dos fotones incidentes en los puertos de entrada de un BS 50:50.

Al pasar por el *BS*, el estado se verá modificado por la acción de este, que se puede representar como [27]:

$$\begin{aligned} \hat{a}_1^\dagger &\xrightarrow{\hat{U}_{BS}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_2^\dagger + \hat{b}_2^\dagger), \\ \hat{b}_1^\dagger &\xrightarrow{\hat{U}_{BS}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_2^\dagger - \hat{b}_2^\dagger). \end{aligned} \quad (3-14)$$

De forma que al interferir en el divisor de haz, el estado completo tendrá la siguiente forma:

$$|\psi_{out}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger - \hat{a}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger - \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger \right) |0\rangle. \quad (3-15)$$

Hasta este momento no se ha dicho nada sobre la distinguibilidad, por lo que es válido pensar que hasta ahora los fotones tienen propiedades adicionales a través de las que se pueden identificar y saber en qué puerto están entrando, a pesar de que no se hacen explícitas en el estado. Gracias a ello, se puede decir que es lo que sucede en cada uno de los términos del estado a la salida del *BS*.

El primer término de la ecuación (3-15) representa los dos fotones saliendo por el puerto a_2 debido a que uno de ellos se refleja y el otro se transmite, el segundo término muestra que los dos fotones se transmiten, por lo que se tendrá un fotón en el puerto a_2 y el otro en el b_2 ; de la misma forma, en el término número tres habrá un fotón en cada puerto, pero ésta vez gracias a que los dos se reflejaron; por último, en el cuarto caso, los dos fotones emergen por el puerto b_2 dado que el fotón incidente en la entrada a_1 se refleja y el que entró por el puerto b_1 se transmite.

Las propiedades adicionales que identifican a los fotones involucrados en el proceso pueden ser la polarización, su forma espectral, el tiempo de llegada o el modo espacial con que se propagan, entre otros más. Sin embargo la parte de interés para este trabajo es el tiempo de llegada puesto que es lo que se controlará en el laboratorio dejando las otras propiedades indistinguibles, además, se considera a continuación la forma espectral con que se producen los fotones.

El estado de dos fotones entrando en un *BS*, considerando que su función espectral es no separable, se escribe como en la ecuación 3-4. Como se mencionó al inicio de esta sección, lo que se busca es calcular la probabilidad de coincidencias en función del *delay* entre ambos fotones, por lo que ahora se introduce un retraso temporal, τ en el modo b lo cual se traduce en una fase en el operador de creación: $\hat{b}^\dagger \rightarrow \hat{b}^\dagger e^{-i\omega_i\tau}$.

Haciendo evolucionar el estado a través del BS ya considerando el retraso temporal y utilizando los proyectores,

$$\begin{aligned}\hat{P}_a &= \int d\omega \hat{a}^\dagger(\omega) |0\rangle_a \langle 0|_a \hat{a}, \\ \hat{P}_b &= \int d\omega \hat{b}^\dagger(\omega) |0\rangle_b \langle 0|_b \hat{b},\end{aligned}\tag{3-16}$$

para modelar la detección en cada modo, se puede demostrar que la probabilidad de detección conjunta está dada por [27]

$$p = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \int d\omega_s \int d\omega_i f^*(\omega_s, \omega_i) f(\omega_s, \omega_i) e^{i(\omega_s - \omega_i)\tau},\tag{3-17}$$

donde $f(\omega_s, \omega_i)$ es la JSA descrita en las ecuaciones 3-4 y 3-5. Considerando la forma espectral de un láser de onda continua centrada en $2\bar{\omega} = \omega_s + \omega_i$ se tiene que la probabilidad de detección conjunta se modifica como

$$p = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \int d\omega f^*(-\omega) f(\omega) e^{i2\omega\tau}.\tag{3-18}$$

donde $f(\omega) \propto \phi(\bar{\omega} - \omega, \bar{\omega} + \omega)$ siendo ϕ la función de PM quedando ω como variable.

Como se observa en la ecuación (3-18) la probabilidad de anticonalescencia, o de detección en coincidencias, es dependiente del retraso temporal entre los fotones generados, que es lo que se buscaba. Una gráfica de la probabilidad de detección de coincidencias se muestra en la figura 3-3 a) la cual es la curva característica de la interferencia Hong-Ou-Mandel, comúnmente llamada *dip*.

Este resultado en el que las coincidencias se vuelven cero como función de ciertos parámetros era de esperarse desde la ecuación 3-15 pues si en esa expresión se considera que todas las variables fotónicas son iguales y se hace de forma explícita para la polarización, se tendría entonces

$$|\psi_{out}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_2^\dagger(H) \hat{a}_2^\dagger(H) + \hat{a}_2^\dagger(H) \hat{b}_2^\dagger(H) - \hat{a}_2^\dagger(H) \hat{b}_2^\dagger(H) - \hat{b}_2^\dagger(H) \hat{b}_2^\dagger(H) \right),\tag{3-19}$$

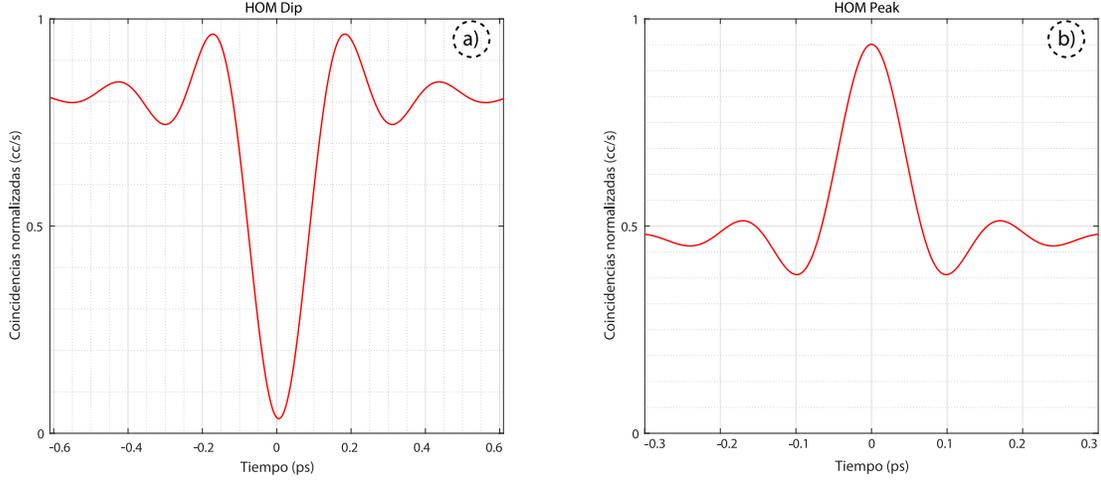


Figura 3-3: Probabilidad coincidencias a la salida de un divisor de haz como función del retraso temporal entre ellos cuando a) los dos fotones entran por puertos diferentes y cuando b) ambos fotones entran por el mismo puerto del BS .

donde se está considerando que ambos fotones que ingresaron por los puertos a_1 y b_1 tenían polarizaciones horizontales. Como los fotones a la salida del divisor son indistinguibles, entonces el segundo y tercer término de la ecuación 3-19 son iguales y por lo tanto se eliminan. La expresión reducida de lo anterior se puede escribir como

$$|\psi_{out}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_2^\dagger(H) \hat{a}_2^\dagger(H) - \hat{b}_2^\dagger(H) \hat{b}_2^\dagger(H) \right) |0\rangle. \quad (3-20)$$

La ecuación 3-20 implica que cuando los dos fotones arriban indistinguibles al BS entonces a la salida solo se tendrán dos posibilidades: los dos fotones en el puerto a_2 o los dos fotones en el puerto b_2 pero la probabilidad de encontrar un fotón en el puerto a_2 y el otro fotón en el puerto b_2 es cero por lo tanto la probabilidad de hacer detecciones en coincidencias es cero.

Por último, si se considera el caso en el que ambos fotones ingresan por un mismo puerto del divisor de haz entonces el estado de entrada será

$$|\psi_{in}\rangle = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1^\dagger |0\rangle, \quad (3-21)$$

donde se ha considerado que el puerto por el que arriban ambos fotones es el puerto a_1 . Si se aplica la transformación del BS dada por la ecuación 3-14 entonces el estado de salida estará dado por

$$|\psi_{out}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger + \hat{a}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger \right) |0\rangle. \quad (3-22)$$

Se puede ver en la ecuación 3-22 que ahora todos los términos tienen el mismo signo contrario a lo que ocurría en el caso 3-15, de forma que si se hace el mismo ejercicio de pensar que los fotones llegan al divisor de haz con la misma polarización entonces los términos intermedios no se cancelan sino que ahora se suman como se muestra en la ecuación 3-23, de donde se deduce que ahora la probabilidad de hacer detección en coincidencias de las parejas de fotones es máxima, análogo a lo que ocurre en interferencia constructiva por lo que en lugar de tener un *dip* como el de la figura 3-3 a), ahora se tendrá un máximo, llamado en adelante *peak*, como el mostrado en la parte b) de la figura 3-3.

$$|\psi_{out}\rangle = \frac{1}{2} \left(\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2^\dagger + 2\hat{a}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2^\dagger \right) |0\rangle. \quad (3-23)$$

Ambas distribuciones, tanto el *dip* como el *peak*, serán de utilidad en la parte experimental de este trabajo de grado pues servirán como herramientas para medir la distinguibilidad de las parejas y así tener control sobre el comportamiento de la absorción de dos fotones entrelazados, pues se debe recordar que el proceso de *ETPA* se logra únicamente cuando los fotones arriban a la muestra en un tiempo menor al tiempo de vida del estado intermedio de la molécula.

Capítulo 4

Absorción de dos fotones entrelazados

En este capítulo se presentan las bases teóricas que justifican la importancia del presente trabajo, pues al calcular la probabilidad de absorción de dos fotones usando luz no clásica como fuente de excitación se encuentra que la tasa tiene un comportamiento lineal con la intensidad del campo, contrario a lo encontrado en el capítulo dos donde se utiliza un láser para la excitación y se encuentra que la tasa de absorción incrementa cuadráticamente con la intensidad del campo.

Este comportamiento se debe a que las parejas producidas mediante *SPDC* son altamente correlacionadas logrando un comportamiento parecido al de absorción de un solo fotón, a pesar de que el proceso analizado en éste trabajo es inherentemente no lineal; esta técnica tiene una gran ventaja respecto a *TPA* en el régimen clásico, pues permite observar el efecto con una cantidad de fotones considerablemente menor. El flujo necesario para excitación por *ETPA* es alrededor de 10^{12} fotones/s cm^2 comparados con el flujo de 10^{30} fotones/s cm^2 necesarios en *TPA* [33].

En la siguiente sección se obtiene la probabilidad de *ETPA* para mostrar que a bajas

intensidades del campo utilizado tiene un comportamiento lineal. En la segunda sección de este capítulo se hace un desarrollo considerando un estado producido por *SPDC* para obtener la probabilidad de transición. Por último, en la tercera sección se hará un modelo probabilístico simple que permitirá asociar la tasa de absorción de dos fotones entrelazados con cantidades medibles en el laboratorio y a partir de eso calcular el valor de la sección eficaz σ_E .

4.1. Dependencia lineal de la tasa de *ETPA* con la intensidad del campo.

Análogo a lo que se mostró al final del capítulo dos, a continuación se muestra un desarrollo para calcular la probabilidad de *ETPA* usando la función de correlación de segundo orden del campo; todos los pasos se siguen del trabajo de la referencia [14], en donde se considera un átomo de dos niveles con un estado intermedio que puede ser un estado real o virtual. Además del modelo atómico, se da una expresión heurística de la función de correlación de segundo orden y se considera que el proceso se puede dar por dos formas: el primero como un fenómeno de dos pasos, en el que primer fotón se promueve al átomo al estado intermedio y de ahí es llevado al estado final mediante una segunda interacción; y la segunda forma en que se puede dar el proceso implica la superposición coherente de los estados inicial y final.

Si se tiene un campo electromagnético con intensidad

$$I = \frac{c\epsilon_0 E^2}{2}, \quad (4-1)$$

entonces la densidad de fotones en el campo se define como [14],

$$\rho = \frac{\epsilon_0 E^2}{2}. \quad (4-2)$$

Debido a la alta correlación de las parejas, se define el área de coherencia A en un plano perpendicular a la propagación del haz, que en general depende de las propiedades de la fuente

SPDC utilizada, además se define el tiempo de coherencia o de enredamiento, T_e , como se vio en el capítulo 3 de forma que si se detecta a un fotón en (\vec{r}, t) entonces su par estará en un volumen AcT_e alrededor del punto de detección del primero.

Considerando este par de condiciones, se propone la función $G^{(2)}(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ como

$$G^{(2)}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \begin{cases} \frac{2E^2\hbar\omega}{c\epsilon_0AT_e} & \text{si } |\vec{r} - \vec{r}'| < \sqrt{\frac{A}{\pi}} \text{ y } |t - t'| < \frac{T_e}{2}. \\ 0 & \text{En cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (4-3)$$

Utilizando la expresión anterior se puede demostrar que la tasa de absorción queda determinada por la expresión [14]:

$$R_{Abs}^{Ent} = \left| \frac{\langle f | \hat{d} | j \rangle \langle j | \hat{d} | g \rangle}{\hbar^2} \right|^2 \left[\frac{E^4 T_e}{\Gamma} + \frac{\gamma/2}{\delta^2 + (\gamma/2)^2} \frac{E^2 \hbar \omega T_e}{\epsilon_0 c A} \right], \quad (4-4)$$

donde Γ es la tasa de decaimiento desde el estado intermedio, T_e es el tiempo de coherencia, γ es la tasa de decaimiento desde el estado final, δ es el desintonía de los fotones con la energía de la transición $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ y el numerador dentro del valor absoluto son los elementos de matriz del operador de momento dipolar, \hat{d} , como ya se mencionó en la sección 2.1.

De la expresión 4-4 se puede ver que para bajas intensidades el término lineal en I dominará sobre el cuadrático, donde I está descrito en la ecuación 4-1. De hecho, si la desintonía es nula ($\delta = 0$), es decir, si la transición está en completa resonancia con los fotones y se considera que las tasas de decaimiento son iguales, se puede encontrar el umbral de intensidad que se requiere para pasar del régimen lineal al cuadrático habitual; éste mínimo de intensidad estará dado por $I_c = \hbar\omega/T_e A$. La condición para la intensidad de corte, I_c , corresponde a tener una densidad de fotones tal que dos fotones no correlacionados tengan la misma probabilidad de ser encontrados dentro del volumen de enredamiento que aquellos que emergen con correlación del cristal.

La capacidad de ver el fenómeno de *TPA* con una dependencia lineal en la intensidad del campo se puede entender si se piensa que la transición se logra en un solo paso al usar luz no

clásica: uno de los fotones de la pareja promueve al átomo a un estado intermedio, mientras que su gemelo, simultáneamente completa la transición, de manera que la tasa de absorción calculada se puede entender como la probabilidad de que la excitación se logre por una pareja, lo cual es independiente de la intensidad, multiplicada por la probabilidad de arribo de una de esas parejas, la cual sí es dependiente de la intensidad.

4.2. Cálculo de la probabilidad de absorción con un estado *SPDC*

Para realizar el cálculo se parte de la probabilidad mostrada en la ecuación 2-4 que es una expresión general, es decir, se puede utilizar un campo arbitrario y encontrar los diversos comportamientos del sistema para cada uno de ellos, análogo a lo que se mostró en la sección 2.1.

En este caso el campo está dado al inicio por un sistema de dos fotones pues se utilizará una fuente producida mediante *SPDC*, esto implica que al final de la interacción cuando se absorben los dos fotones el campo queda en el estado vacío como se muestra a continuación

$$\begin{aligned}
 |\psi_f\rangle &= |0\rangle, \\
 |\psi_i\rangle &= \int d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) \left| \omega_s^0 + \Omega_s \right\rangle_s \left| \omega_i^0 + \Omega_i \right\rangle_i,
 \end{aligned}
 \tag{4-5}$$

donde $f(\Omega_s, \Omega_i)$ es la función de amplitud conjunta que contiene información sobre el espectro de los fotones generados mediante *SPDC* y sobre la forma espectral del bombeo como se mencionó en la sección 3.1.

De la ecuación 2-4 y de la primera línea de 2-5 se puede ver que la probabilidad se puede dividir en dos términos, cada uno de ellos representando una interacción del campo con el

sistema; éstos dos términos quedan descritos mediante

$$\begin{aligned} Int_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 M_{\hat{a}}(t_1, t_2) \langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle, \\ Int_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 M_{\hat{a}}(t_1, t_2) \langle \psi_f | \hat{E}_1^{(+)}(t_2) \hat{E}_2^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (4-6)$$

El cálculo se hará introduciendo las expresiones de los campos dadas en la ecuación 4-5 en las ecuaciones 4-6. Todo el desarrollo que continúa durante el presente capítulo se obtiene directamente de la referencia [18].

Primero se calculan los términos del campo:

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle &= \langle 0 | \sqrt{\frac{\hbar\omega_1^0}{4\pi\epsilon_0 cA}} \int_0^{\infty} d\omega_1 \hat{a}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} \sqrt{\frac{\hbar\omega_2^0}{4\pi\epsilon_0 cA}} \\ &\times \int_0^{\infty} d\omega_2 \hat{a}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} \int_0^{\infty} d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) | \omega_s^0 + \Omega_s \rangle_s | \omega_i^0 + \Omega_i \rangle_i, \end{aligned} \quad (4-7)$$

donde ω_1^0 y ω_2^0 son las frecuencias centrales del campo y ω_i^0 , ω_s^0 son las frecuencias centrales del estado considerado en 4-5. Usando que $| \omega_i^0 + \Omega_i \rangle = | \omega_i \rangle$, por las relaciones establecidas en la ecuación 3-6, se pueden escribir los últimos términos como los operadores de creación aplicados al vacío en los modos ω_s y ω_i . Ese estado vacío aplicado sobre los operadores de aniquilación elimina la primera integral, quedando unicamente la integral sobre Ω_i y Ω_s , obteniendo

$$\langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle = \langle 0 | \int_0^{\infty} d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) e^{-i\omega_i t_1} e^{-i\omega_s t_2} | 0 \rangle \quad (4-8)$$

Después de realizar lo anterior y volver a cambiar las variables en las exponenciales que quedan en la expresión para tener todo en términos de $\Omega_{i,s}$, se obtiene

$$\langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle = \frac{\hbar\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0}}{4\pi\epsilon_0 cA} e^{-i\omega_i^0 t_1} e^{-i\omega_s^0 t_2} \int_0^{\infty} d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) e^{-i\Omega_i t_1} e^{-i\Omega_s t_2}. \quad (4-9)$$

Y de manera análoga para la segunda expresión de la ecuación 4-6, al tomar las interacciones

solo cambia los índices de ω_i por ω_s y viceversa, al igual que los índices de Ω se tiene

$$\langle \psi_f | \hat{E}_2^{(+)}(t_2) \hat{E}_1^{(+)}(t_1) | \psi_i \rangle = \frac{\hbar \sqrt{\omega_1^0 \omega_2^0}}{4\pi \epsilon_0 c A} e^{-i\omega_s^0 t_1} e^{-i\omega_i^0 t_2} \int_0^\infty d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) e^{-i\Omega_s t_1} e^{-i\Omega_i t_2}. \quad (4-10)$$

Con la expresión 4-9 se calcula ahora explícitamente la interacción completa, para ello se saca de las integrales la suma sobre los estados intermedios del operador de momento dipolar, se factoriza el tiempo entre las exponenciales que acompañan la matriz de transición y aquellas que resultaron en la ecuación 4-9, obteniendo así la expresión 4-11 en donde $D^{(2)} = \langle f | \hat{d} | j \rangle \langle j | \hat{d} | g \rangle$ son los elementos de matriz del operador de momento dipolar.

$$Int_1 = \sum_{j=1} D^{(j)} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i(\omega_s^0 + \epsilon_j - \epsilon_f)t_2} e^{-i(\omega_i^0 + \epsilon_g - \epsilon_j)t_1} \int_0^\infty d\Omega_s d\Omega_i f(\Omega_s, \Omega_i) e^{-i\Omega_s t_1} e^{-i\Omega_i t_2} \quad (4-11)$$

Además se hace el cambio de variable

$$\begin{aligned} \Omega_+ &= \frac{\Omega_s + \Omega_i}{2}, \\ \Omega_- &= \frac{\Omega_s - \Omega_i}{2}. \end{aligned} \quad (4-12)$$

Usando el cambio de variable anterior, escribiendo explícitamente la función $f(\Omega_s, \Omega_i)$ como en la ecuación 3-12 y después agrupando los términos de Ω_+ y Ω_- se obtienen las transformadas de Fourier de la función sinc y de $\alpha(\Omega_+)$, donde además se han reescrito las funciones en términos de la función Heaviside,

$$\begin{aligned} Int_1 &= \frac{\pi}{T_e} \sum_{j=1} D^{(j)} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i(\omega_s^0 + \epsilon_j - \epsilon_f)t_2} e^{-i(\omega_i^0 + \epsilon_g - \epsilon_j)t_1} \\ &\quad \times \tilde{\alpha}(t_1 + t_2 - LN_p) \text{rect} \left[\frac{t_2 - t_1}{2T_e} \right] \Theta(t_2 - t_1), \end{aligned} \quad (4-13)$$

donde ϵ_f , ϵ_g y ϵ_j son las energías de los estados final, inicial e intermedios, respectivamente. Un

segundo cambio de variable se hace para definir

$$\begin{aligned} t_+ &= t_2 + t_1, \\ t_- &= t_2 - t_1, \end{aligned} \tag{4-14}$$

de forma que sustituyendo esas nuevas variables y reorganizando los términos en las exponenciales para factorizar t_+ y T_e se tiene

$$\begin{aligned} Int_1 &= \frac{\pi}{T_e} \sum_{j=1}^{\infty} D^{(j)} \int_{-\infty}^{\infty} dt_+ dt_- e^{-\frac{i}{2}(\omega_s^0 - \epsilon_f + \omega_i^0 + \epsilon_g)t_+} e^{-\frac{i}{2}(\omega_s^0 + \epsilon_j - \epsilon_f - \omega_i^0 - \epsilon_g + \epsilon_j)t_-} \times \\ &\quad \times \tilde{\alpha}_p(t_+ - LN_p) \text{rect} \left[\frac{t_-}{2T_e} \right] \Theta(t_-). \end{aligned}$$

Para tener una notación más compacta, se renombran los argumentos de las exponenciales de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \Delta_+ &= \frac{\omega_s^0 + \omega_i^0 + \epsilon_g - \epsilon_f}{2}, \\ \Delta_j^{(1)} &= \frac{\omega_s^0 - \omega_i^0 + \epsilon_j - \epsilon_f + \epsilon_j - \epsilon_g}{2}, \\ \Delta_j^{(2)} &= \frac{\omega_i^0 - \omega_s^0 + \epsilon_j - \epsilon_f + \epsilon_j - \epsilon_g}{2}. \end{aligned}$$

Entonces la expresión 4-13 se puede separar como se muestra a continuación

$$Int_1 = \frac{\pi}{T_e} \sum_{j=1}^{\infty} D^{(j)} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt_+ \tilde{\alpha}_p(t_+ - LN_p) e^{-i\Delta_+ t_+} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt_- \Theta(t_-) \text{rect} \left(\frac{t_-}{2T_e} \right) e^{-i\Delta_j^{(1)} t_-} \right]$$

Finalmente si se define todo el primer corchete cuadrado como $\mathcal{E}_p(\Delta_+)$ y se usa que la función rect solo toma un valor distinto de cero cuando t_- se encuentra entre $-T_e$ y T_e y, de la misma forma, usando que la función de Heaviside es diferente de cero cuando su argumento es positivo, se tiene que

$$Int_1 = \frac{\pi}{T_e} \sum_{j=1}^{\infty} D^{(j)} \mathcal{E}_p(\Delta_+) \int_0^{T_e} dt_- e^{-i\Delta_j^{(1)} t_-}. \tag{4-15}$$

Resolviendo la integral y considerando que para que la transición se satisfaga debe ocurrir que $\omega_i^0 + \omega_s^0 = \epsilon_f - \epsilon_g$ se puede reescribir $\Delta_j^{(1)} = \epsilon_j - \omega_i^0 - \epsilon_g$ pero se considera que el estado base es $\epsilon_g = 0$, entonces la probabilidad de que el átomo absorba dos fotones queda descrita por la siguiente expresión

$$P_{g \rightarrow f} = \frac{\pi^2 \mathcal{E}_p^2(\Delta_+)}{\hbar^4 T_e^2} \left| \sum_{j=1} D^{(j)} \left[\frac{1 - e^{-i(\epsilon_j - \omega_i^0)T_e}}{\epsilon_j - \omega_i^0} + \frac{1 - e^{-i(\epsilon_j - \omega_s^0)T_e}}{\epsilon_j - \omega_s^0} \right] \right|^2 \quad (4-16)$$

De esa forma se obtiene finalmente la probabilidad de que la pareja de fotones sea absorbida por la molécula, como se puede ver, contiene información sobre el tiempo de coherencia de la fuente y del sistema molecular a estudiar contenida en los elementos de la matriz de transición. Trabajos previos ya han reportado mediciones de *ETPA* utilizando una fuente *SPDC*, por lo que la expresión anterior ya ha sido corroborada experimentalmente [35],[32]. Sin embargo a la hora de realizar el experimento es mejor tener una expresión que considere cantidades medibles en el laboratorio y a partir de esas cantidades poder dar una caracterización sobre el sistema estudiado, es por eso que en la siguiente sección se realiza la deducción de una relación de ese tipo.

4.3. Tasa de absorción desde un modelo probabilístico.

Ahora que se encontró que $R_{ETPA} \propto I$, se usará un modelo probabilístico que considera los fotones como partículas para poder dar una expresión de la tasa de absorción como función del flujo de fotones y, eventualmente, poder relacionar dicha ecuación con parámetros medibles en el experimento.

Considérese una muestra, ya sea un átomo o una molécula, que interactúa con un campo, además, se supone que el proceso de *TPA* se da nuevamente mediante dos pasos. Si los fotones arriban a la muestra de forma aleatoria, entonces la tasa de transición dependerá únicamente de la sección eficaz de un sólo fotón del material estudiado, σ , y del tiempo de vida del estado intermedio (τ). Como resultado, la tasa de absorción *aleatoria* de dos fotones será $R_r = \delta_r \phi^2$,

donde la sección eficaz de absorción de dos fotones está dada por $\delta_r = \sigma^2\tau$ [6].

Si ahora se consideran fotones correlacionados llegando a la muestra con un flujo $\phi/2$ fotones($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), entonces la tasa de absorción del material dependerá de la probabilidad, $\xi(T_e) = \tau/T_e$, de que las parejas emitidas en el tiempo de coherencia T_e lleguen dentro de la ventana τ y de la probabilidad, $\xi(A_e) = \sigma/A_e$, de que los dos fotones emitidos en el área de coherencia A_e arriben a la muestra dentro de σ .

Considerando lo anterior, la tasa de absorción de fotones entrelazados queda escrita como $R_e = \sigma_e\phi$, donde

$$\sigma_e = \sigma\xi(T_e)\xi(A_e)/2 = \frac{\delta_r}{2A_eT_e}, \quad (4-17)$$

es la sección eficaz de absorción de parejas entrelazadas, el valor que toma se obtiene considerando que $T_e \gg \tau$ y $A_e \ll \sigma$.

Considerando los dos casos anteriores, se puede escribir la tasa de absorción total como

$$R_{TPA} = R_e + R_r = \sigma_E\phi + \delta_r\phi^2. \quad (4-18)$$

En esta tasa de excitación se observa que para flujos pequeños el término dominante es el de la absorción de parejas correlacionadas ($\sigma_E\phi$), de manera análoga a lo que pasa en la expresión 4-4. Los valores típicos de δ_r son del orden de 10^2 GM, donde $1 \text{ GM} = 10^{-50}\text{cm}^4\text{s molécula}^{-1}$, mientras que para σ_E los valores regulares que puede tomar están en el orden de $10^{-18}\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$, por lo que es posible observar la absorción de fotones entrelazados, *ETPA*, con flujos alrededor de 10^{12} fotones $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, en tanto que en la versión aleatoria se necesitan desde 10^{18} hasta 10^{31} fotones $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Considérese el caso en que la fuente presenta un flujo tan bajo que se puede despreciar el segundo término de la expresión 4-18, en ese caso el flujo se puede escribir en términos del flujo de pares como $\phi' = \phi/2$, donde ϕ' es el número de parejas producidas, entonces la tasa de

absorción se puede reescribir como

$$R_{ETPA} = 2\sigma_E\phi'. \quad (4-19)$$

Para asociar esta cantidad con el experimento, se considera que R_{ETPA} se puede estimar como la cantidad de parejas absorbidas R_{Abs} por una muestra que contenga N moléculas en un volumen V [20]. Así, la tasa de $ETPA$ puede tomar la siguiente forma

$$R_{ETPA} = \frac{2R_{Abs}}{N}. \quad (4-20)$$

Igualando las ecuaciones 4-20 y 4-19 y considerando que para un sistema contenido en un volumen V y con una concentración c , el número de moléculas es $N = cVN_A$, con N_A el número de Avogadro, se tiene que

$$R_{Abs} = cVN_A\sigma_E\phi'. \quad (4-21)$$

Como en éste caso las mediciones se basan en medir la tasa de coincidencias de las parejas de fotones, entonces $\phi' = R/A$ con R la tasa de detecciones de pares que interactúan con la muestra en un área A . Además se considera que al trabajar con soluciones se deben tomar en cuenta los efectos del solvente sobre la luz incidente, como la dispersión, para lograrlo se mide la tasa de coincidencias de los pares transmitidos a través del solvente, R_{solv} , que en realidad será la medida de las parejas arribando al sistema, es decir $R_{solv} = R$.

Con todas las consideraciones anteriores, finalmente se puede escribir la tasa de absorción a medir como

$$R_{Abs} = \frac{cVN_A\sigma_E}{A}R_{solv}. \quad (4-22)$$

A través de la ecuación 4-22 se puede calcular el valor de σ_E mediante cantidades que se pueden controlar experimentalmente, como la concentración de la solución o el flujo de parejas entrelazadas. Ese tipo de mediciones se discuten en el desarrollo experimental de ésta tesis.

Capítulo 5

Desarrollo experimental

El trabajo en el laboratorio que implicó ésta tesis estuvo dividido en dos etapas: la primera de ellas corresponde al montaje y caracterización de la fuente de parejas colineal y degenerada lo que implica que la mayor probabilidad de generación se da cuando ambos fotones tienen la misma energía y es igual a la mitad de la energía del bombeo. Con esta fuente posteriormente se realizaron las pruebas absorción de parejas de fotones entrelazadas. En ese caso, los únicos grados de libertad para realizar el experimento fueron la potencia del haz con que se bombeaba el cristal y las concentraciones de las soluciones utilizadas. La segunda etapa del experimento consistió en volver a realizar pruebas de *ETPA*, pero con una fuente de parejas de fotones en el régimen no colineal. Se hizo de ésta forma para poder tener un grado de libertad extra correspondiente a los tiempos de llegada de los fotones a la muestra.

Con ese grado de libertad adicional se pretendió corroborar si la señal obtenida en la primera etapa fue debida exclusivamente a la absorción de dos fotones entrelazados pues cambiando los tiempos de llegada entre los fotones se explotan al máximo las correlaciones temporales de las parejas de fotones y de esa manera se pudo estudiar la dependencia de *ETPA* con el tiempo de coherencia. Se espera que sólo sean absorbidos los fotones que lleguen a la muestra con un retraso menor al tiempo de coherencia pues en ese régimen es donde los fotones son indistinguibles,

además si se retrasan los fotones más allá del tiempo de coherencia, que típicamente está en el orden de picosegundos, se inhibe la transición pues el tiempo de vida del estado intermedio se encuentra en el orden de femtosegundos para las moléculas estudiadas en este trabajo [29].

A continuación, en la primera sección, se muestra la configuración del experimento utilizada para etapa colineal, la caracterización de la fuente así como los resultados obtenidos. En la segunda sección se plantea el arreglo experimental no colineal al igual que los datos obtenidos con dicho montaje.

5.1. Montaje de la fuente *SPDC* con distribución espacial colineal.

Como se mencionó en el capítulo 3.1, para generar *SPDC* es necesario tener un bombeo y un medio con propiedades ópticas no lineales. Para montar la fuente de fotones individuales se utilizó un láser de onda continua modelo *ECD004* de la marca *MogLabs* con longitud de onda central $\lambda = 404.87$ nm y ancho de banda nominal menor a 300 kHz, como se muestra en la figura 5-1.

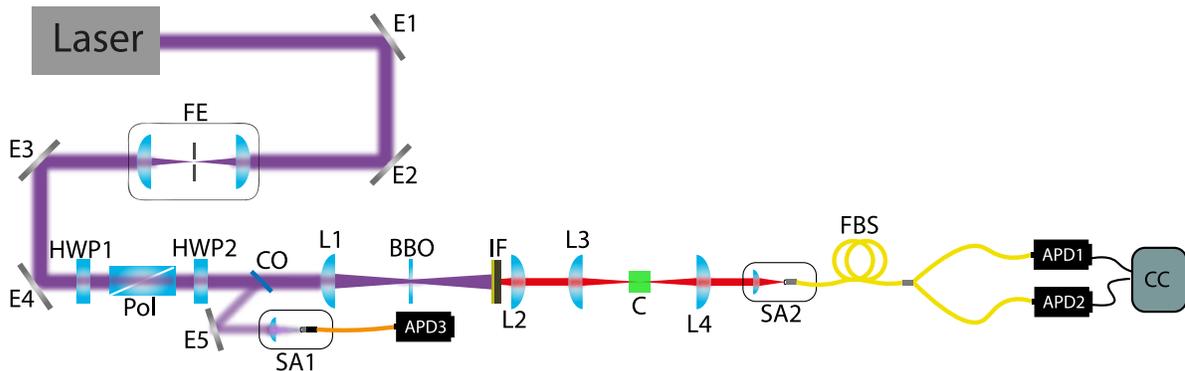


Figura 5-1: Arreglo experimental usado para medición de *ETPA* con una fuente tipo I.

El espectro del láser utilizado se muestra en la figura 5-2 que se midió al acoplar el haz a una fibra óptica multimodo conectada, en el otro extremo, a la entrada de un monocromador, modelo *Shamrock 500i* de la marca *Andor*. En la salida del monocromador se tenía una cámara

CCD intensificada de la misma marca, modelo 334T. Es importante mencionar que el ancho espectral mostrado en la figura 5-2 no corresponde al valor real del ancho de banda, sino que es limitado a la resolución del aparato, por lo que es resultado de la convolución del espectro real con la resolución del monocromador, haciendo que el espectro parezca más ancho.

Para realizar el experimento lo primero que se hizo fue filtrar espacialmente el láser para tener un haz Gaussiano haciéndolo pasar por un filtro espacial (FE) compuesto por un *pinhole* y un par de lentes esféricas. Una vez que se filtró el haz, se definió el eje óptico con ayuda de dos espejos (E3,E4) y posteriormente se hizo pasar por una placa retardadora de media onda (HWP1), a la salida de la placa se incidió en un polarizador lineal (Pol) y después en una segunda placa retardadora de media onda (HWP2); lo anterior con el fin de aplicar la ley de Malus y poder controlar la intensidad del haz al rotar la primera placa de $\lambda/2$. Ya que se tuvo controlada la intensidad del bombeo sin modificar su estado de polarización, se enfocó con una lente (L1) de distancia focal igual a 15 cm generando un cinturón de radio $W_0 = 8.5\mu\text{m}$. Justo en el foco se colocó el centro del cristal (BBO) β -Borato de Bario, *BBO* por sus siglas en inglés, de la marca *New Light*, con un espesor de 1 mm.

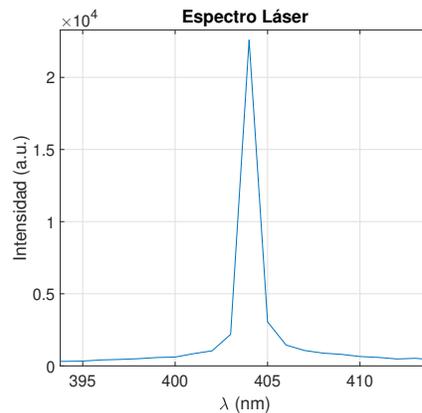


Figura 5-2: Espectro experimental del láser Moglabs, centrado en 407.87 nm.

Entre la lente y el cristal se colocó un cubreobjetos (CO) a manera de divisor de haz desbalanceado para tener un pequeño reflejo y acoplarlo a una fibra óptica multimodal mediante un sistema acoplador (SA1). La salida de la fibra se conectó a un fotodiodo de avalancha, *APD*

por las siglas en inglés de *avalanche photodiode*, modelo *SPCM-AQR-14-FC* de la marca *Perkin Elmer*. Éstos fotodetectores a la llegada de un fotón envían una señal eléctrica que es procesada por un módulo etiquetador de tiempos para poder hacer detección en coincidencias entre varios canales, siempre que los pulsos recibidos estén en una ventana de tiempo definida por el usuario. En este caso el etiquetador utilizado fue el modelo *ID 800* de la marca *ID Quantique*.

A la salida del cristal se colocaron filtros espectrales (IF) para eliminar el bombeo remanente después del BBO. Los filtros utilizados fueron un pasa-altas de la marca *Semrock*, que tiene una transmisión mayor al 98 % para longitudes de onda mayores a 488 nm mientras que para el resto del espectro atenúa la luz en seis unidades de densidad óptica. Inmediatamente después del filtro anterior se colocó un pasa-bandas centrado en 809 nm con un ancho de 81 nm. El haz de parejas que se transmitió a través de los filtros se colimó con una lente (L2) con distancia focal de 3 cm, completando de esa manera la fuente de fotones individuales.

5.1.1. Caracterización.

Para conocer las propiedades importantes de la fuente, se realizó una caracterización que consistió en obtener el espectro y la distribución angular de los fotones generados; para lo segundo se colocó una cámara CCD, de la marca *Thorlabs*, delante de la lente colimadora (L2). Se registraron fotografías para diferentes inclinaciones del cristal respecto a la dirección de propagación del haz, de forma que se pudo cambiar del régimen no colineal al colineal. En la figura 5-3 se muestran dos de las fotografías obtenidas en el proceso, la de la izquierda muestra el anillo generado cuando el haz tiene incidencia normal en la cara del cristal, mientras que la imagen de la derecha exhibe las parejas emergentes de forma colineal.

Para medir el espectro de las parejas se acopló la luz a una fibra multimodo, teniendo un spot como el mostrado en la figura 5-3 b). Con el mismo sistema que se midió el espectro del láser, pero ésta vez exponiendo la cámara durante 20 segundos, se logró obtener la distribución espectral de los fotones generados por *SPDC*. El resultado se observa en la figura 5-4.

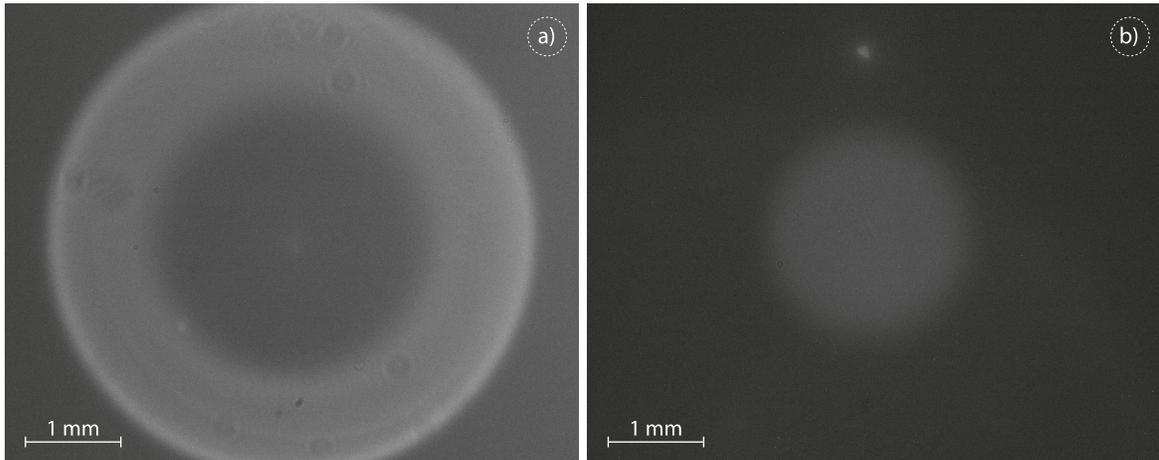


Figura 5-3: Distribución angular de los fotones generados en el BBO. a) muestra el anillo generado con todo el ancho espectral, b) presenta los fotones en el régimen colineal.

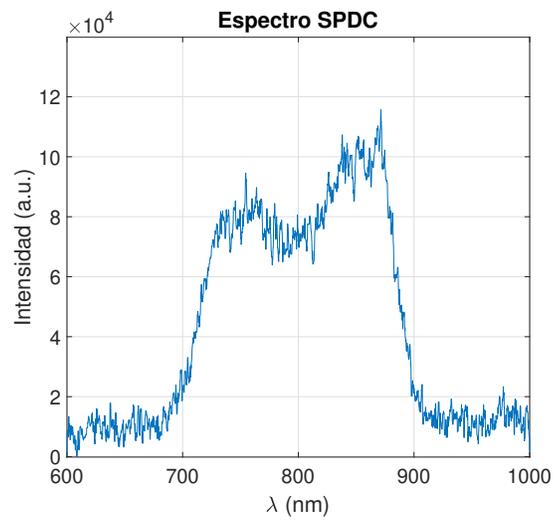


Figura 5-4: Distribución espectral de los fotones generados en el BBO al atravesar el filtro pasa-altas.

5.1.2. Medición de la sección eficaz de *ETPA* con la fuente colineal.

Con la fuente ya caracterizada, se enfocaron los fotones con una lente (L3) de distancia focal $f = 7.5$ cm, obteniendo un tamaño mínimo de $W_0 = 88\mu\text{m}$. En el plano focal se colocó el centro de la celda (C) de cuarzo de la marca *Hellma analytics* con 1 cm de paso óptico. La cuvette presenta una absorción cercana al cero para todo el espectro visible, permitiendo una transmisión mayor al 88 % en el rango UV-Vis[30]. En la celda se colocó la rodamina B disuelta en metanol de grado *HPLC* para estudiar su absorción de dos fotones, por otro lado, si la molécula bajo estudio era *ZnTPP* entonces se colocaba la solución de tetrafenilporfirina de zinc en tolueno. Ambos compuestos fueron de *Sigma Aldrich*; el primero con una pureza mayor al 95 % mientras que para la *ZnTPP* se asegura una pureza mayor al 99 %.

Finalmente la luz propagada a través de la celda se colimó con una lente (L4) de distancia focal $f = 5$ cm, después, el haz colimado se acopló mediante el sistema acoplador (SA2) a un puerto del divisor de haz en fibra *TW805R5F2* de la marca *Thorlabs*, etiquetado como FBS en la figura 5-1. Los puertos de salida del FBS se conectaron al APD1 y APD2, que a su vez se conectaron al ID 800 (CC) para medir la tasa de coincidencias entre ambos canales.

Antes de describir el protocolo seguido para las mediciones, se muestran en la figura 5-5 los espectros de absorción de los dos compuestos a estudiar, los cuales se tomaron con un espectrofotómetro UV-Vis modelo *LAMBDA 25* de la marca *Perkin Elmer* con una velocidad de escaneo de 480 nm/s y una concentración de 1×10^{-6} M en para las dos soluciones. Estas mediciones fueron realizadas en el laboratorio de Nanopelículas del instituto de Ciencias Nucleares con la ayuda de la Dra. Violeta Álvarez.

Como se observa en la figura 5-5 a), la rodamina B presenta un pico máximo de absorción en 545 nm mientras que en 405 nm tiene una absorción del 7.07 % relativa a la intensidad máxima. En la parte b) de la figura se puede apreciar que el pico máximo de absorbancia para la *ZnTPP* se encuentra en 423 nm, seguido por un pico en 550 nm. La absorción para esta molécula a 405 nm es apenas del 4.38 % relativa a su pico máximo.

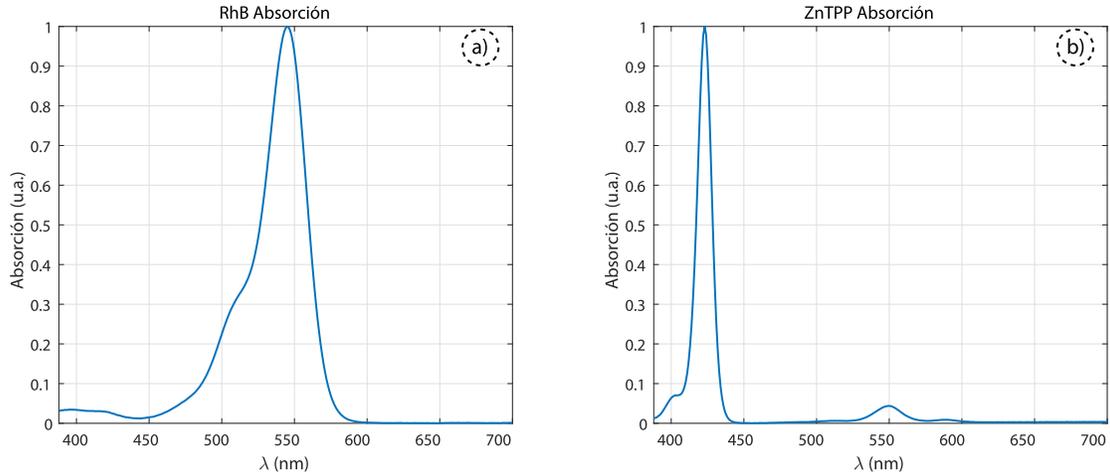


Figura 5-5: Espectro de absorción de un solo fotón para a)rodamina B y para b)tetrafenilporfirina de zinc.

El esquema de medición se basó en transmisión, lo que quiere decir que se detectaron las cuentas simples y las coincidencias de los fotones después de atravesar la solución colocada en la celda de cuarzo; este registro se hizo para diferentes potencias de bombeo las cuales se controlaron al rotar la placa de media onda (HWP1). Para tener una medida de referencia, primero se realizó el experimento cuando en la celda sólo había metanol o tolueno (solventes), según sea el caso a estudiar, y posteriormente se retiró el solvente para colocar la solución de *RhB* o *ZnTTP* y se repitieron las mediciones en las mismas condiciones experimentales.

La diferencia entre los datos obtenidos sólo con el solvente (R_{solv}) y los datos obtenidos con la solución (R_{sampl}) nos dan la tasa de absorción de la molécula (R_{Abs}) ya que la toma de referencia considera todos los efectos producidos por el solvente y por la celda, de tal forma que la resta de ambas corridas exhiben únicamente los efectos de la molécula. Al modificar la potencia del bombeo se cambió el número de fotones generados por *SPDC*, lo cual implica que se controló el flujo de fotones que arriban a la celda. Si se retoma entonces la ecuación 4-18 y se considera que el experimento se realizó en un régimen donde ϕ es pequeño, entonces la tasa de absorción debe presentar un comportamiento lineal como función del flujo de fotones, que en este caso se mapea como función de la potencia de bombeo.

En la figura 5-6 se muestran las coincidencias y cuentas simples a través del solvente y a través de la solución de rodamina B para concentraciones de 4.5 mM y 58 mM como función de las cuentas de bombeo detectadas en el APD3 de la figura 5-1. Cada punto en las gráficas es el promedio de 45 segundos, el tamaño de las cruces es el error estándar y las líneas sólidas son los ajustes lineales a los datos. La ventana de coincidencias utilizada fue de 0.72 ns. Es importante tener en cuenta que en el ajuste se condicionó a que el valor de la ordenada al origen fuera cero pues cuando el flujo de fotones es cero, entonces también lo debería ser la absorción. Se puede apreciar que tanto la tasa de coincidencias como el número de cuentas simples disminuyeron de forma distinta dependiendo de la concentración utilizada, lo cual es de esperarse pues la tasa de absorción depende de la concentración de la solución, como se estableció en la ecuación 4-22.

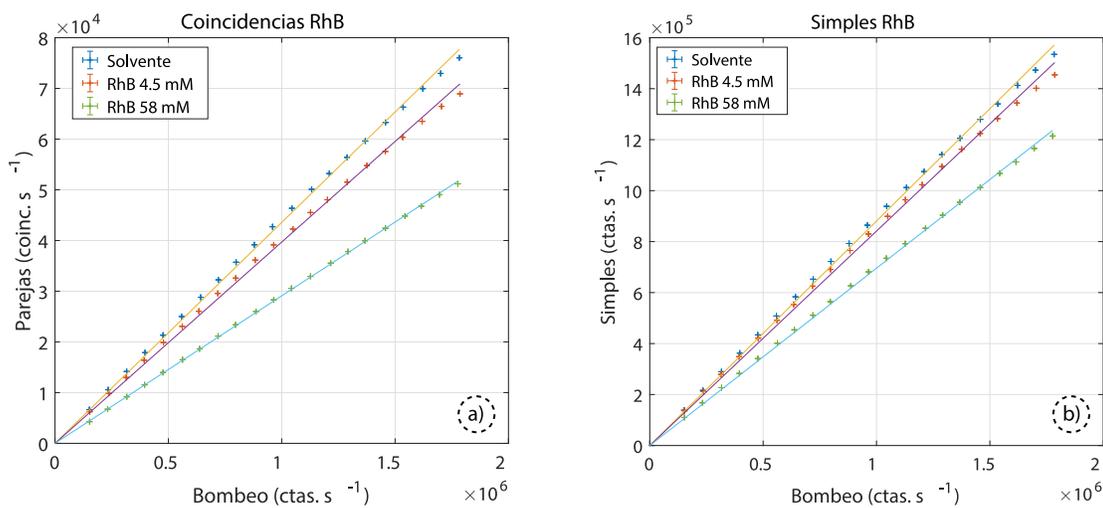


Figura 5-6: a)Coincidencias y b)cuentas simples registradas después del solvente (metanol) y de la solución de RhB para concentraciones de 4.5 mM y 58 mM

A pesar de que la medición a través de la solución se realizaba inmediatamente después de la medida de referencia con el solvente, la potencia presentó ligeras variaciones debido a que no contaba con un sistema de retroalimentación para estabilizar su potencia de salida. Dadas las fluctuaciones de la potencia, para poder calcular la absorción se estimó la cantidad de coincidencias y de cuentas simples en el solvente que corresponden a las potencias medidas durante toma de datos a través de la solución, es decir, las potencias medidas en la rodamina

y en la porfirina de zinc se multiplicaron por el ajuste del solvente para que ambos conjuntos de datos fueran comparables.

Una vez que se tuvieron los datos de coincidencias para el solvente y para la molécula, se realizó la resta de $R_{solv} - R_{sampl}$ pues la diferencia entre ellas debería ser la luz que no llegó al detector, producto de la *ETPA*. Esa resta se graficó contra las coincidencias a través del solvente para obtener así la tasa de absorción. Los resultados para la rodamina B se pueden observar en la figura 5-7.

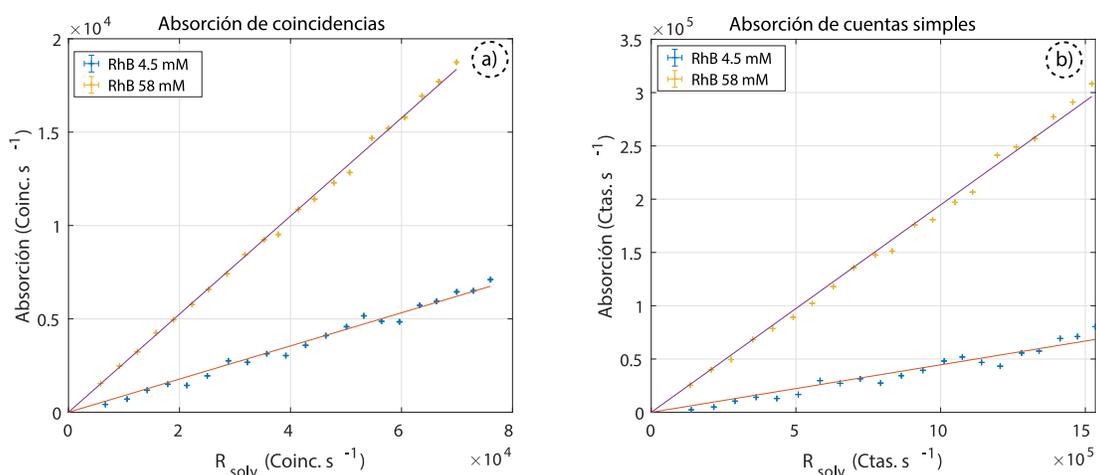


Figura 5-7: Tasa de *ETPA* por la molécula de rodamina B, medida en a) coincidencias y b) cuentas simples.

Las líneas sólidas en las gráficas de la figura 5-7 son ajustes lineales a los datos; de nueva cuenta se impuso la condición de que el ajuste pasara por el cero. Como era de esperarse por el comportamiento de las curvas en la figura 5-6, las pendientes son diferentes para cada concentración lo que implica que la sección eficaz de la molécula cambia con la concentración, además es importante notar que la absorción tiene un comportamiento lineal como función de la potencia del bombeo, que es justo una de las hipótesis iniciales. A partir de la pendiente obtenida del ajuste y utilizando la ecuación 4-22 se pudo calcular el valor de la sección eficaz de la molécula y ver su dependencia en la concentración.

Se tiene entonces la expresión:

$$\sigma_E = \frac{mA}{cVN_A} = \frac{m}{clN_A}, \quad (5-1)$$

donde m es la pendiente calculada para cada tasa de absorción en las diferentes concentraciones (c). N_A es el número de Avogadro, A es el área transversal de interacción del haz con la solución y V es el volumen de interacción. Al final solo será de interés la longitud de la celda, l , pues para calcular el volumen de interacción se aproxima el haz a un cilindro de radio $r = W_0$ y largo igual al de la celda de cuarzo, entonces al dividir el área transversal entre el volumen queda solamente el largo de la *cuvette*.

El resultado de las secciones eficaces se exhibe en la figura 5-8, donde se puede apreciar que el valor de la sección eficaz es decreciente a medida que se aumenta la concentración de la solución, en completo acuerdo con lo reportado previamente en 2017 [20]. A pesar de que se obtuvo el comportamiento esperado, es notorio que los valores de σ_E calculados a partir de las coincidencias no son iguales que los calculados a partir de las cuentas simples, siendo éstos últimos ligeramente menores a los primeros pero aún en el mismo orden de magnitud. Este efecto puede ser un reflejo de las pérdidas de coincidencias por otros fenómenos diferentes a *ETPA* como la dispersión. Es de esperarse entonces que debido a que el sistema de detección de coincidencias es más sensible que el de cuentas simples no sea posible notar el efecto en cuentas simples.

El procedimiento y el análisis realizado para las mediciones con tetrafenilporfirina de zinc fue el mismo que el hecho para la rodamina B. Las disoluciones utilizadas en ese caso se hicieron para cinco concentraciones diferentes. Las gráficas en la figura 5-9 presentan los datos obtenidos de coincidencias y cuentas simples para el tolueno y las distintas concentraciones de *ZnTPP*.

Los datos mostrados en la figura 5-9 son el promedio de 50 tomas, la altura y ancho de las barras muestran el error estándar nuevamente y las líneas sólidas son el ajuste lineal con ordenada al origen igual a cero. En este caso la separación entre cada recta no es tan evidente

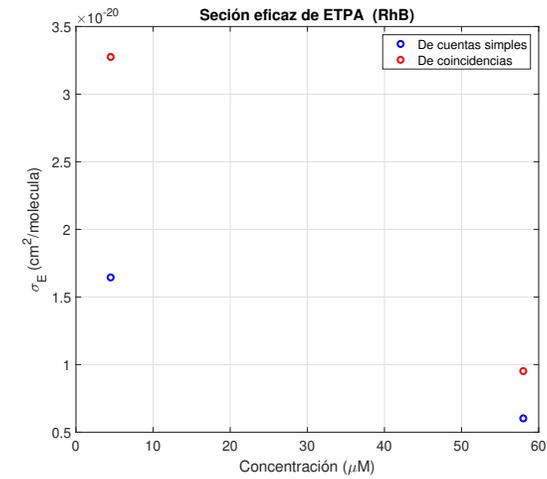


Figura 5-8: Sección eficaz de *ETPA* para la molécula de rodamina B en solución, para dos concentraciones distintas: 4.5 mM y 58 mM.

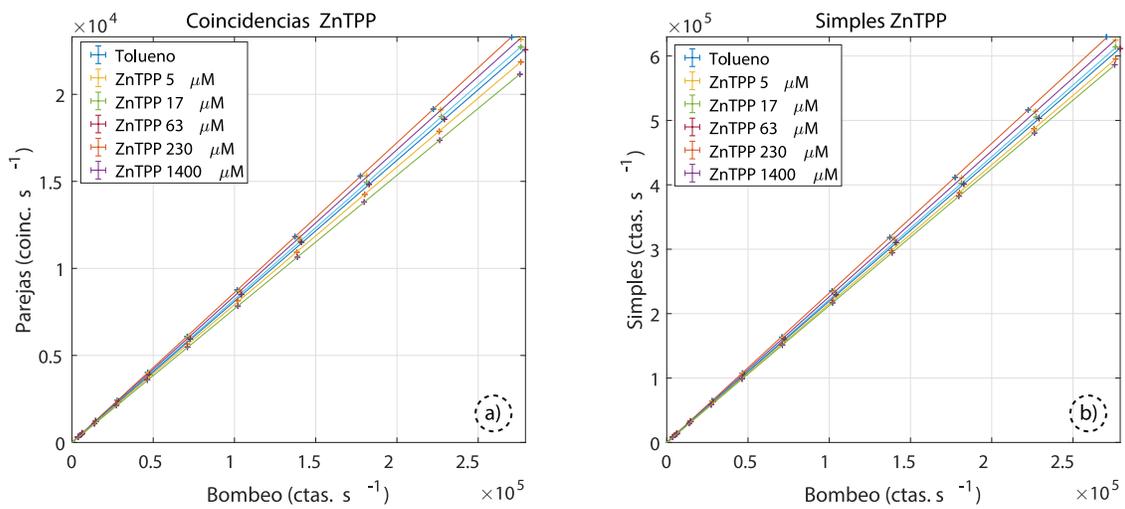


Figura 5-9: a) Coincidencias y b) cuentas simples registradas a través de tolueno y de las diferentes concentraciones en la solución de *ZnTPP*.

como en el caso de la *RhB*, sin embargo, sí se puede apreciar un comportamiento diferente para cada concentración. Una vez realizada la resta $R_{solv} - R_{sampl}$, se graficó la tasa de absorción de parejas de fotones de la porfirina de zinc. El resultado se puede apreciar en la figura 5-10, en donde se ve claramente que la tasa de absorción aumenta al aumentar la concentración pues la pendiente más pequeña corresponde a la menor concentración utilizada, mientras que la pendiente con el valor más alto es la que se obtiene cuando la solución es más concentrada.

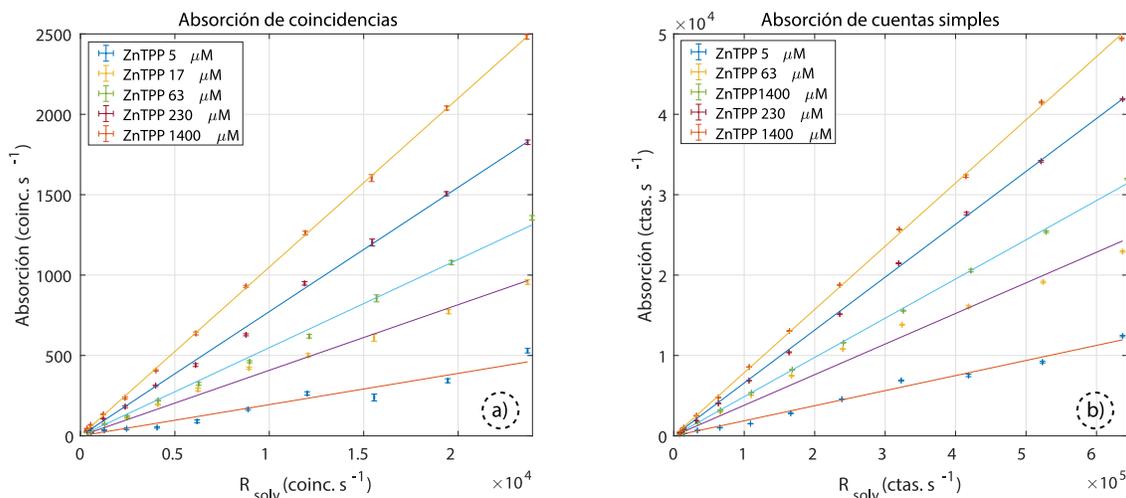


Figura 5-10: Tasa de absorción de a) coincidencias y b) cuentas simples para la molécula de tetrafenilporfirina de zinc como función del bombeo para diferentes concentraciones.

Al igual que el caso de la rodamina, se hizo uso de la pendiente de cada recta en las gráficas a) y b) de la figura 5-10 para poder calcular la sección eficaz de *ETPA* de la molécula *ZnTPP* y ver la dependencia en la concentración. Los valores obtenidos se presentan en la figura 5-11

Como se puede observar en la figura 5-11, ahora los valores de la sección eficaz para la porfirina de zinc calculados desde cuentas simples y cuentas en coincidencias son más consistentes que en el caso de la *RhB* pues los valores son prácticamente iguales, teniendo la diferencia máxima menor a 1×10^{-18} que se presenta para la concentración de $5 \mu\text{m}$. Además es importante comparar los órdenes de magnitud de las secciones eficaces para *RhB* y para *ZnTTP*; se puede ver que en el segundo caso es dos órdenes de magnitud mayor lo cual era de esperarse pues la absorción de dos fotones en la porfirina de zinc corresponde a una transición electrónica, mien-

tras que para la rodamina se debe al acoplamiento de un estado electrónico y uno vibracional [20].

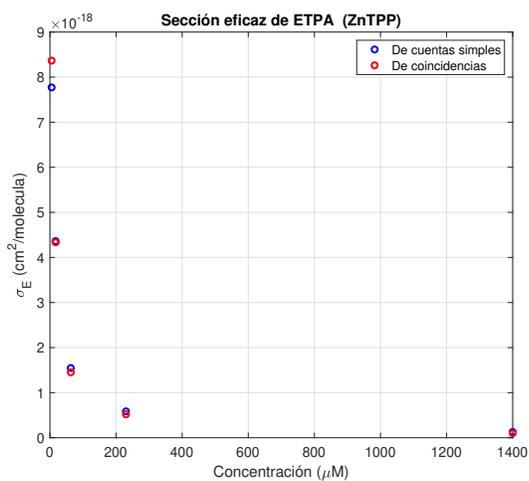


Figura 5-11: Sección eficaz de *ETPA* para la molécula de tetrafenilporfirina de zinc en solución, para cinco concentraciones distintas.

c (μM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Coincidencias <i>ZnTPP</i>	Simples <i>ZnTPP</i>
5	$8.36 \pm 1.06 \times 10^{-18}$	$7.77 \pm 0.701 \times 10^{-18}$
17	$4.33 \pm 0.224 \times 10^{-18}$	$4.36 \pm 0.381 \times 10^{-18}$
63	$1.45 \pm 0.101 \times 10^{-18}$	$1.54 \pm 0.038 \times 10^{-18}$
230	$5.19 \pm 0.228 \times 10^{-19}$	$5.84 \pm 0.118 \times 10^{-19}$
1400	$1.00 \pm 0.023 \times 10^{-19}$	$1.28 \pm 0.018 \times 10^{-19}$

Tabla 5-1: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *ZnTPP* obtenidos de las pendientes de la figura 5-10.

c (mM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Coincidencias <i>RhB</i>	Simples <i>RhB</i>
4.5	$3.27 \pm 0.183 \times 10^{-20}$	$1.64 \pm 0.192 \times 10^{-20}$
58	$9.51 \pm 0.132 \times 10^{-21}$	$6.02 \pm 0.177 \times 10^{-21}$

Tabla 5-2: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *RhB* obtenidos de las pendientes de la figura 5-7.

Para finalizar, en las tablas 5-1 y 5-2 se muestran los valores calculados de las secciones eficaces para ambas moléculas tanto en coincidencias como en cuentas simples. En ellas se puede ver también la caída respecto a la concentración previamente discutida en las figuras 5-7 y 5-10.

5.2. Montaje de la fuente *SPDC* con distribución espacial no colineal.

Como fue mencionado a inicios de éste capítulo, en la segunda parte del experimento se realizaron de nueva cuenta las pruebas de absorción con las moléculas de RhB y ZnTPP pero ahora controlando los tiempos de arribo de los fotones en la muestra. Esto se hizo para estudiar cómo afectan las correlaciones de las parejas en la señal de absorción de dos fotones entrelazados.

Para lograrlo se utilizó el láser filtrado que ya se tenía de la primera etapa como se muestra en la figura 5-12 (Fuente). Sin embargo, en ésta ocasión no se controló la potencia del bombeo incidente en el cristal, en cambio, se rotó la polarización del bombeo con la ayuda de una placa de media onda (HWP) de tal forma que las condiciones de *phase-matching* cambiaban gradualmente hasta no producirse parejas y así tener control sobre el flujo de pares. La superficie del cristal (BBO) se colocó perpendicular a la propagación del haz, de manera que los fotones generados fueran emitidos con un ángulo de 2° . A la salida del cristal se eliminó el bombeo remanente con los filtros espectrales usados en la primera parte del experimento (IF), y el cono de fotones generados se separó utilizando dos espejos en forma de prisma (EP1,EP2).

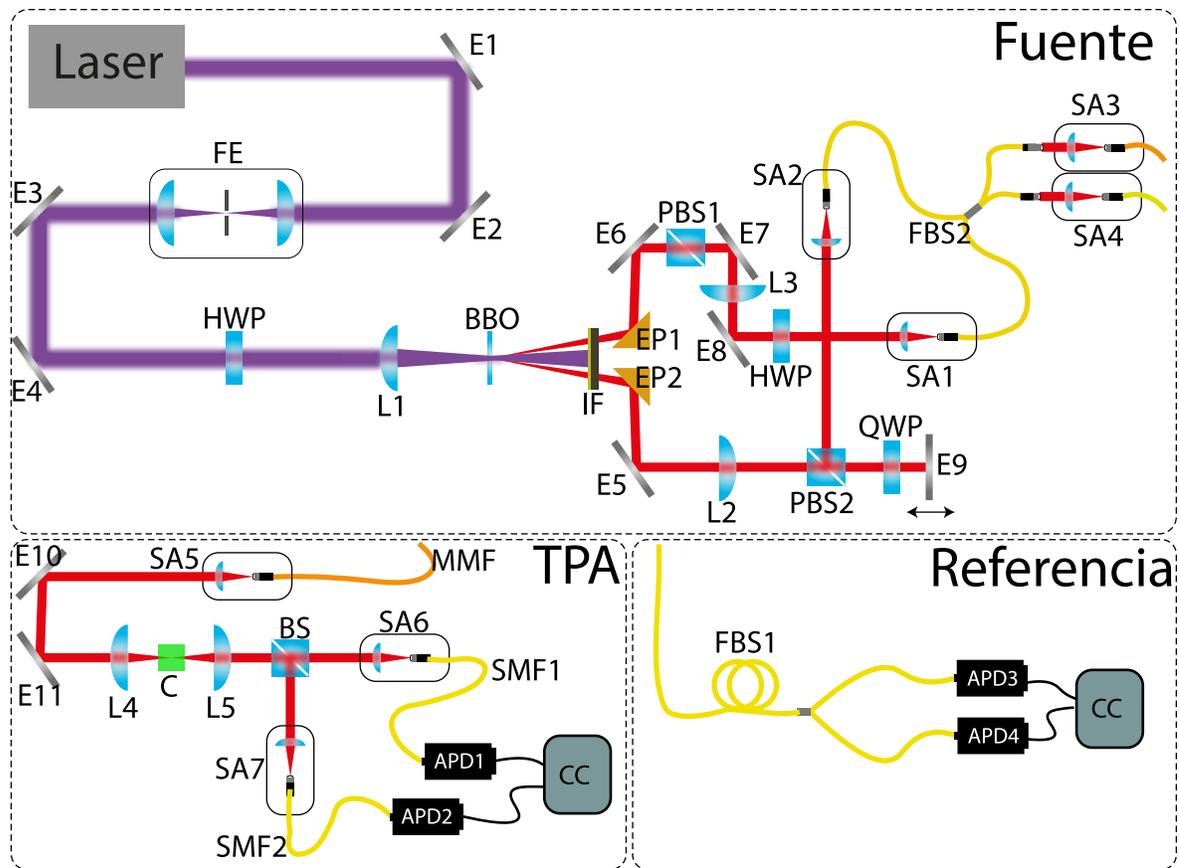


Figura 5-12: Arreglo experimental para las mediciones de *ETPA* no colineales.

En cada brazo del experimento se colocó una lente ($L2, L3$) de distancia focal igual a 10 cm para colimar los fotones. El fotón señal, a la salida de la lente mencionada, se hizo incidir en un cubo divisor de haz sensible a la polarización ($PBS3$). Debido a que las parejas se generan en el cristal con polarización horizontal, los fotones se transmitieron por el $PBS1$ y a la salida de este se colocó una placa retardadora de cuarto de onda (QWP) que sirvió para rotar la polarización de los fotones de lineal a circular. Después de transmitirse por la placa, los fotones, ahora con polarización circular, se retrorreflejaron en un espejo ($E9$) e incidieron nuevamente en la placa retardadora de media onda (QWP), cambiando la polarización una vez más de circular a lineal pero ahora 90° respecto a la original. De esa manera, al pasar por el $PBS2$ se reflejan por tener una polarización vertical.

El espejo E9 con el que se logró la retroreflexión se colocó sobre un motor (no mostrado en el diagrama), modelo *Mercury C-863* de la marca *Physik Instrumente*, con paso mínimo de 50 nm. Al desplazar el espejo, el camino óptico recorrido por el fotón señal era distinto al de su gemelo, logrando introducir un retraso temporal entre ellos. A la salida del PBS2, el haz de fotones se acopló a un puerto de un divisor de haz en fibra (FBS2) mediante un sistema acoplador (SA2)

Por otro lado, el fotón acompañante se hizo pasar por un cubo divisor de haz (PBS1) idéntico al usado en el sistema de retraso, para compensar el paso óptico y limpiar la polarización y así asegurar que se transmite solo la componente horizontal. Posteriormente con ayuda de una placa de media onda (HWP) se rotó la polarización a vertical y se acopló al segundo puerto del FBS2 mediante el sistema acoplador (SA1). Para caracterizar la fuente se realizaron mediciones de la interferencia Hong-Ou-Mandel, pues los fotones llegaban al divisor de haz (FBS2) con todas sus variables fotónicas iguales, de forma que al desplazar el espejo sobre el motor se cambiaban los tiempos de llegada relativos generando distinguibilidad e indistinguibilidad de manera controlada. Esta parte se implementó para medir el tiempo de coherencia, T_e , de la fuente.

Para obtener la señal característica de la interferencia HOM, se conectaron los puertos de salida del FBS2 en un detector cada uno y se hizo un registro de coincidencias. Esta vez las coincidencias no se tomaron como función de la potencia sino como función de la diferencia de tiempos de arribo relativos. El resultado de la interferencia HOM se muestra en la figura 5-13

Los puntos experimentales son el resultado de exponer el detector durante 10 segundos, la separación espacial entre cada punto es de cuatro micrómetros. La línea continua es un ajuste a los datos con el modelo dado por la ecuación 5-2. La visibilidad se calculó a partir del ajuste con la expresión 5-3

$$C = a + dsinc(c_1(x - b))e^{-\left(\frac{x-b}{c_2}\right)^2} \quad (5-2)$$

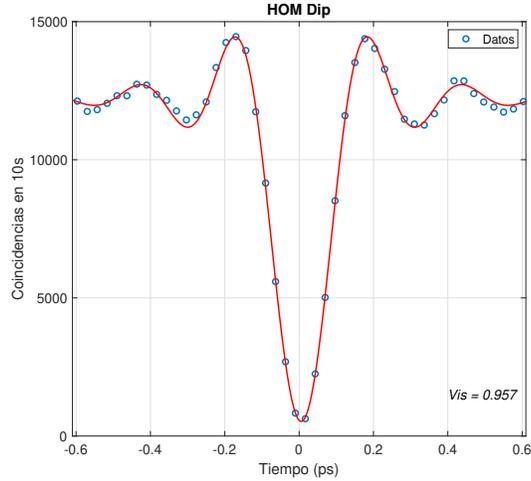


Figura 5-13: Interferencia Hong-Ou-Mandel medida con un filtro interferencial de 10 nm

$$V = 1 - \frac{C_0}{C_\infty}, \quad (5-3)$$

donde C_0 son las coincidencias registradas en el tiempo de retraso igual a cero, mientras que C_∞ representa las coincidencias cuando el tiempo de retraso tiende a infinito, en donde las cuentas en coincidencias toman un valor constante.

A partir del ancho del *dip* se puede obtener el tiempo de coherencia de los fotones generados mediante *SPDC*; en este caso se tiene que $T_e = 0.20$ ps. Una vez que se tuvo caracterizado el tiempo de coherencia de las parejas y se localizó la posición del motor en el mínimo de coincidencias ya se pudo implementar la segunda parte del experimento, es decir, se montó el arreglo experimental para medir *ETPA*.

5.2.1. Medición de la sección eficaz de *ETPA* con control del retraso entre fotones.

Como se puede ver en la figura 5-12 (*TPA*), después de la fuente, la luz proveniente de la fibra multimodo (MMF) se desacopló usando el sistema SA5 y ya que se tuvo el haz de fotones en espacio libre se alineó con un par de espejos (E10,E11) y se hizo pasar por un telescopio con un

par de lentes esféricas (L4,L5) de distancia focal $f = 11$ mm, obteniendo un radio $W_0 = 4.3\mu\text{m}$. En el centro del telescopio se colocó la celda (C) para contener la solución. La luz que logró transmitirse a través de la cuvette y posteriormente se colimó con la segunda lente del telescopio (L5), se separó usando un cubo divisor de haz (BS). Después de los puertos de salida del BS, se acopló cada haz a una fibra monomodal (SMF1,SMF2) usando los sistemas acopladores (SA6,SA7). Las fibras fueron conectadas a los fotodetectores de avalancha (APD1,APD2) para hacer el registro de cuentas simples y coincidencias con el etiquetador de tiempos (CC).

El puerto de salida del FBS2 que se conectó al sistema acoplador SA4 no se desechó, sino que se utilizó como referencia conectándolo a un segundo divisor de haz, FBS1 en la figura 5-12 (Referencia), cuyas salidas se conectaron a otro par de detectores (APD3,APD4). Lo anterior fue de gran utilidad, pues en ésta ocasión la potencia del bombeo no cambiaba, sino solo las parejas que se generaban. Entonces, la señal registrada en el APD1 y APD2 se graficarán contra lo registrado en el APD3 y APD4, sirviendo estos últimos como referencia pues lo registrado a través del FBS1 nunca interactúa con la muestra.

En esta configuración, si en la celda no se colocaba ningún tipo de sustancia, el comportamiento de las cuentas en los APD3 y APD4 de la referencia deberían tener el mismo comportamiento que las cuentas en los APD1 y APD2 de la muestra. Una vez que se colocara la solución en la celda de cuarzo, las cuentas en los detectores de la muestra (APD1,APD2) deberían mostrar una disminución y así poder calcular la tasa de *ETPA*.

Al igual que en la configuración colineal, se realizaron mediciones en función del flujo de fotones que llegaba a la muestra lo cual se logró rotando controladamente la placa retardadora de media onda (HWP). Sin embargo, esta vez se realizaron dos corridas del experimento: en la primera se aseguraba que los fotones arribaban a la muestra simultáneamente pues el tiempo de retraso entre ellos era nulo mientras que en la segunda corrida se introdujo un retraso temporal entre los fotones que fuera mayor al tiempo de coherencia. Así, cuando no existía retraso entre los fotones debería haber *ETPA*, pues son indistinguibles, mientras que si el retraso entre ambos era mayor al T_e entonces el tiempo de vida del estado intermedio sería mucho menor que el

tiempo entre llegadas, de forma que no se podría alcanzar la transición completa.

Además de los datos en función del flujo, se realizaron mediciones como función del retraso entre los fotones. Al medir en coincidencias se observa nuevamente interferencia, pero en ésta ocasión no se marca el *dip* representativo de la interferencia *HOM*, sino que se presenta un aumento en las coincidencias. El resultado del *antibunching* se muestra en la figura 5-14. Los datos que se observan son el resultado de 15 segundos de exposición y pasos de $1.5\mu\text{m}$, es importante mencionar que el ancho del dip y el peak no cambia, sin embargo, el ancho del *dip* es mayor que el del pico esto se debe a que el primero fue tomado con un filtro pasa-bandas de 10 nm de ancho, mientras que el *peak* se tomó con un filtro 40 nm de ancho pues en ese momento se estaba estudiando en segundo plano la relación entre el ancho del *dip* y el ancho de banda de los fotones.

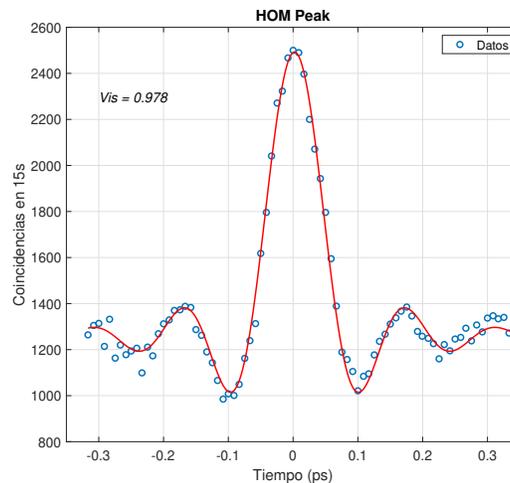


Figura 5-14: Antibunching, resultado de hacer un interferómetro HOM modificado.

En ésta sección no se mostrarán las gráficas de cuentas simples y cuentas en coincidencias contra referencia como las que se muestran en la figura 5-6 ya que las curvas esta vez no brindan información vital pues la separación entre ellas es poco apreciable, en cambio se presentarán solamente las gráficas de absorción. Aún así, las curvas omitidas en esta sección se pueden observar en el apéndice A.

En la figura 5-15 se aprecian los resultados de la tasa de absorción de dos fotones entrelazados medidos en coincidencias, en el caso de distinguibilidad e indistinguibilidad. Cada uno de los puntos experimentales es el resultado de tomar un promedio de 60 segundos, y el espectro de los fotones con el que se bombeó la muestra fue de 80 nm. Las barras de error representan el error estándar tanto en la referencia como en la absorción y las líneas sólidas son ajustes lineales sin ordenada al origen. Las concentraciones son diferentes a las utilizadas en la primera parte experimental pues se realizaron en diferentes etapas temporales.

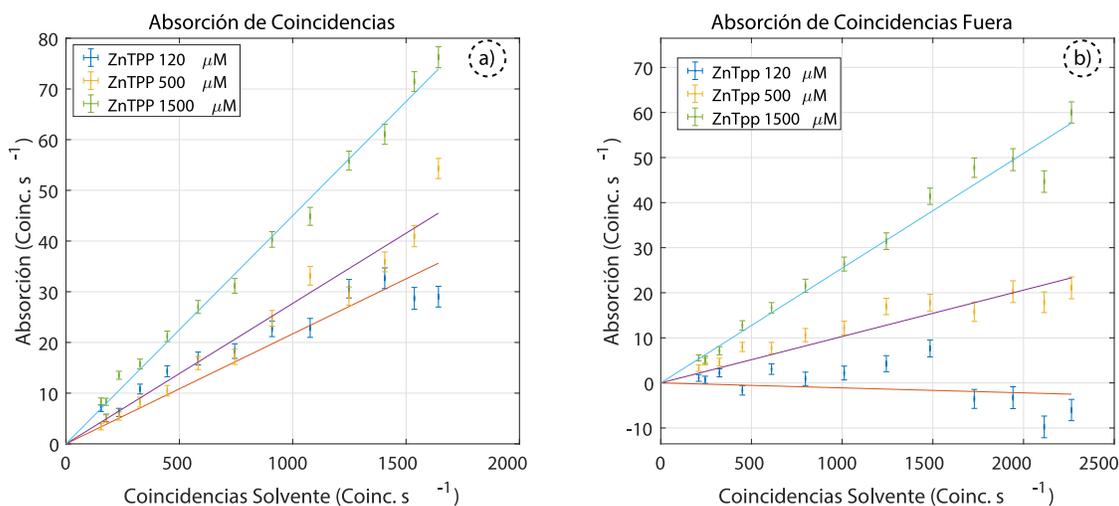


Figura 5-15: Absorción de coincidencias por la tetrafenilporfirina de zinc para a) el caso donde no hay retraso entre los fotones y b) caso en que se introduce un retraso temporal de 0.66 ps.

Como se puede apreciar en la figura 5-15 a) para la concentración de $1500\mu\text{M}$ el valor máximo de absorción se encuentra por encima de las 70 coincidencias por segundo, mientras que en la gráfica b) la mayor absorción para la misma concentración es menor a las 60 parejas por segundo. Lo mismo ocurre para las concentraciones de 500 y $120\mu\text{M}$, siendo el último caso el mejor pues cuando los fotones son indistinguibles la absorción es de 34 coincidencias por segundo, en cambio, si se introduce un retraso de 0.66 ps entre ambos fotones la absorción cae hasta cero.

También en esta configuración se analizaron los datos de cuentas simples, obteniendo los resultados que se presentan en la figura 5-16. Estos datos al igual que las coincidencias, son un

promedio de 60 tomas cada una de un segundo. Sin embargo, estos datos no son los esperados pues se comportan de manera opuesta a los que se encontraron en coincidencias, es decir, los datos indican que se perdieron más fotones cuando el tiempo de retraso era 0.66 ps, y que cuando los fotones llegaban indistinguibles la absorción era menor, lo cual no concuerda con la hipótesis que se tenía al inicio.

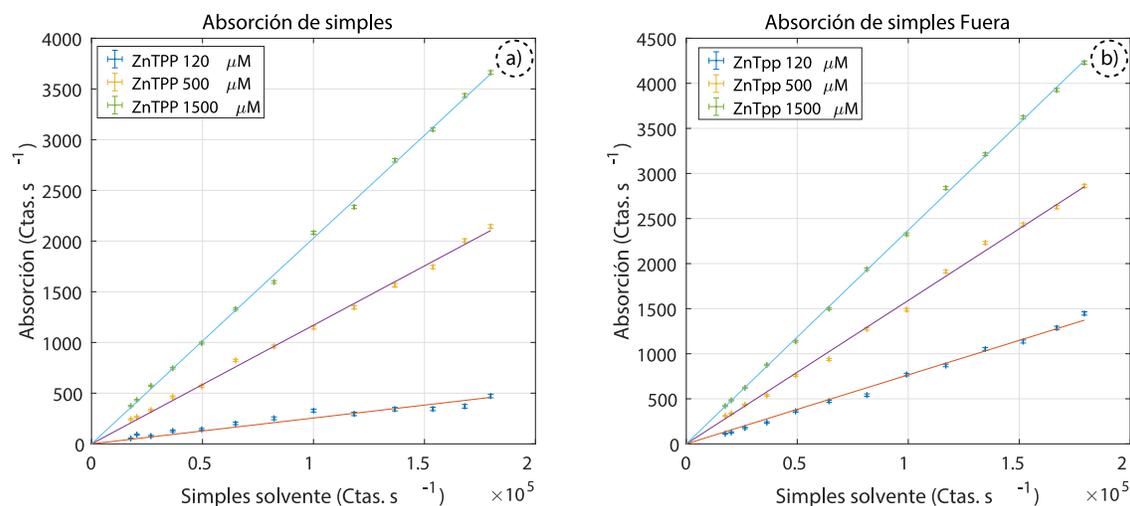


Figura 5-16: Absorción de cuentas simples en tetrafenilporfirina de zinc para a) el caso donde no hay retraso entre los fotones y b) caso en que se introduce un retraso temporal de 0.66 ps.

Al obtener la pendiente del ajuste realizado de las curvas en las figuras 5-15 y 5-16 se puede calcular nuevamente la sección eficaz de la molécula utilizada. Los resultados de las secciones eficaces para cada molécula dependiente de su concentración se aprecia en la figura 5-17. Se muestran ahí ambos casos: a) cuando los fotones arriban indistinguibles y b) cuando se introduce un retraso entre ellos. Como se puede ver en las figuras, se hereda el comportamiento inesperado, pues en la gráfica a) la sección eficaz de medida en coincidencias se comporta como se esperaba, sin embargo cuando se mide desde cuentas simples no presenta ningún comportamiento decreciente con la concentración. Contrario a lo anterior si se presta atención a las secciones eficaces de la parte b) se podrá ver que en coincidencias no sigue una tendencia monotónica pero en cuentas simples sí decae como función de la concentración. Esto se puede deber nuevamente a la sensibilidad de la técnica en coincidencias, pues se pueden estar perdiendo uno

de los fotones gemelos por otros medios que no sean *ETPA* de forma que no se registran las coincidencias que se esperan.

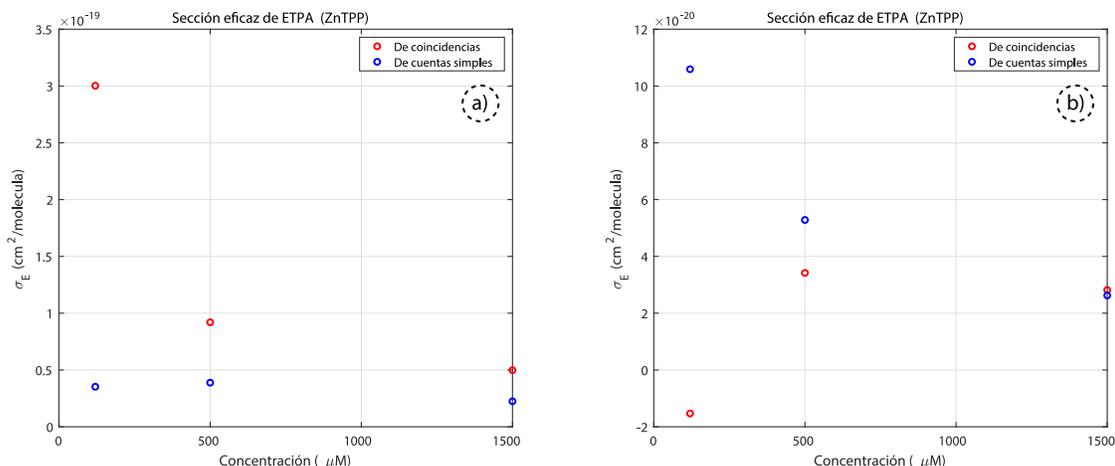


Figura 5-17: Sección eficaz de *ETPA* en *ZnTPP* medida en coincidencias y cuentas simples en el caso donde: a) los fotones arriban indistinguibles a la muestra y b) se introduce un retraso temporal de 0.66 ps entre ambos fotones

Las soluciones de rodamina B también se probaron con este arreglo experimental, los resultados obtenidos se presentan en las figuras 5-18 y 5-19; en la primera se pueden ver las curvas de la tasa de absorción en coincidencias, mientras que la segunda exhibe la tasa de *ETPA* medida en cuentas simples. Una vez más cuando se considera solamente el caso de la medición de coincidencias el resultado es el esperado, pues si se compara la figura gráfica a) con la b) de la figura 5-18 se puede ver que para todas las concentraciones de b) la tasa de absorción es menor que en a), lo que indica que cuando los fotones llegan en un tiempo mayor al tiempo de coherencia no se absorben de la misma forma que cuando arriban sin tiempo de retraso.

Desafortunadamente, para el caso de las cuentas simples esto no pasa. De la misma forma que ocurrió en el análisis de los datos para la *ZnTPP* los resultados indican que la tasa de absorción es mayor cuando se introduce un retraso entre los fotones que cuando éstos son indistinguibles. Es importante notar que en la figura 5-19 tanto en el caso a) como en el b) para la concentración de 1 mM se obtienen valores negativos, por supuesto que esto no tiene ningún sentido físico y se puede considerar que ese efecto es un artificio de las fluctuaciones

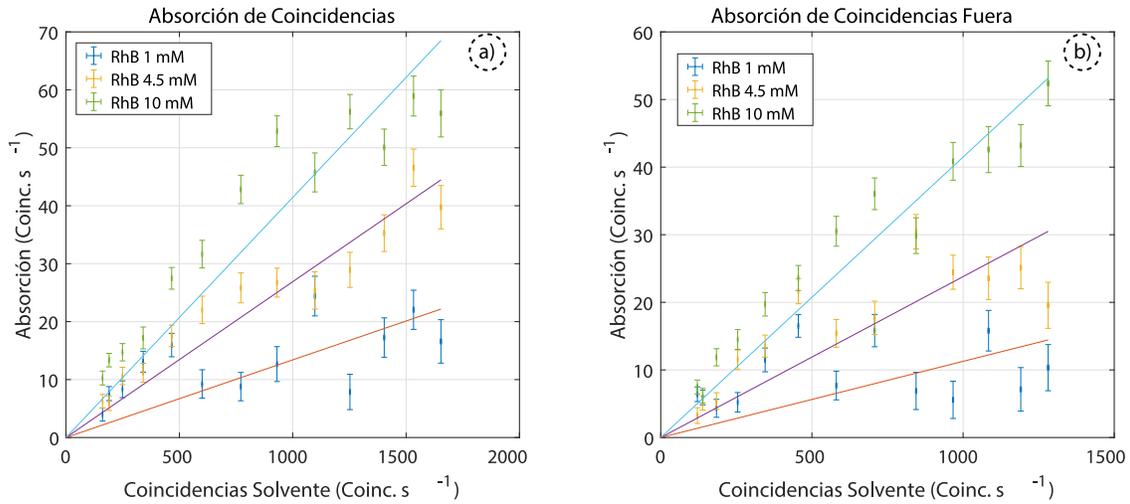


Figura 5-18: Absorción de coincidencias en rodamina B para a) el caso donde no hay retraso entre los fotones y b) caso en que se introduce un retraso temporal de 0.66 ps.

en el láser o un cambio en las condiciones experimentales que no se tomó en cuenta. Bajo el mismo tratamiento que en los casos anteriores, se pudo calcular el valor de la sección eficaz de absorción de dos fotones para la rodamina B medido en cuentas simples como en coincidencias para el caso con *delay* y el caso donde los fotones son indistinguibles.

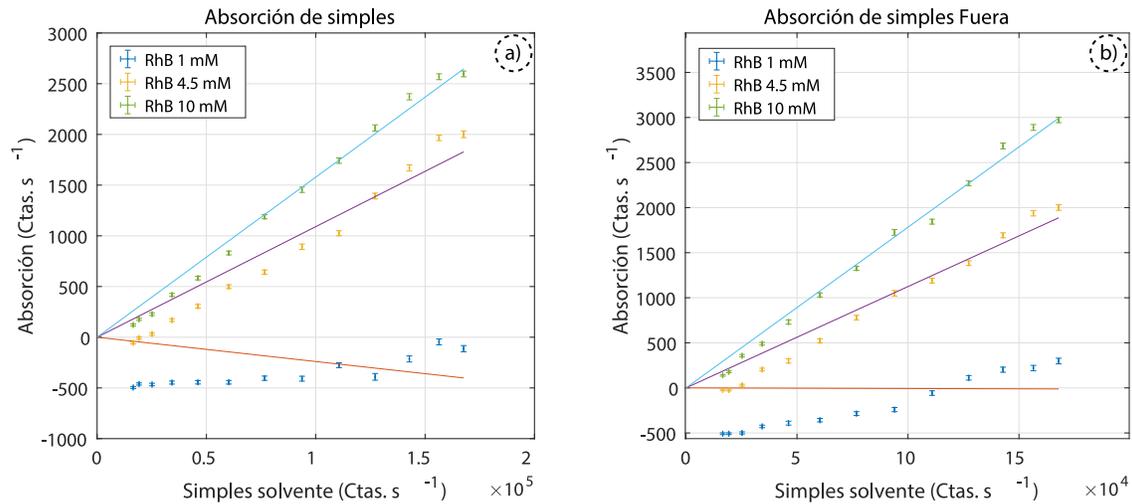


Figura 5-19: Absorción de cuentas simples en rodamina B para a) el caso donde no hay retraso entre los fotones y b) caso en que se introduce un retraso temporal de 0.66 ps.

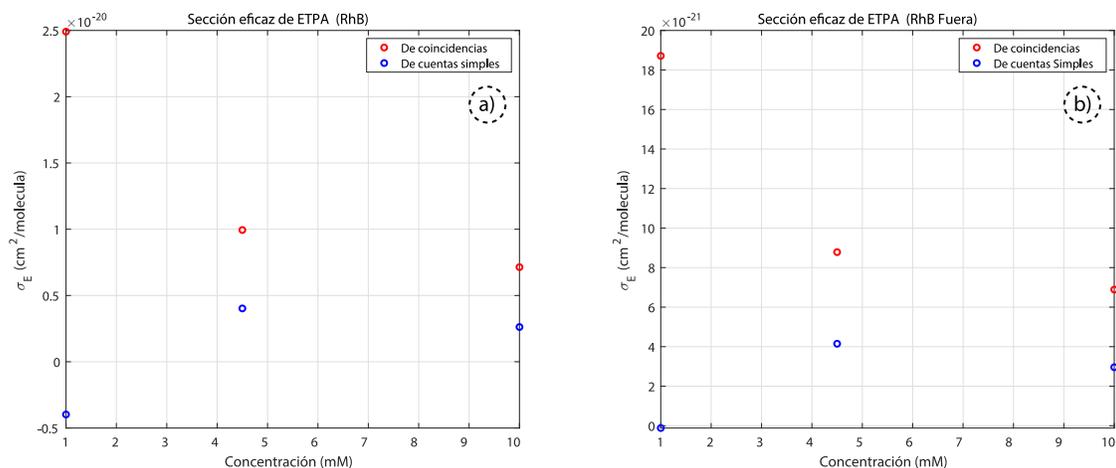


Figura 5-20: Sección eficaz de rodamina B medida en coincidencias y cuentas simples en el caso donde: a) los fotones arriban indistinguibles a la muestra y b) se introduce un retraso temporal entre ambos fotones

En la figura 5-20 se observan los valores para las secciones eficaces; de forma parecida al caso presentado en la figura 5-17 cuando no hay retraso entre los fotones σ_E obtenida de las coincidencias tiene el comportamiento esperado pero no sucede lo mismo con la sección eficaz medida desde las cuentas simples. En el caso en que se introduce un retraso entre los dos fotones, la sección eficaz cae un orden de magnitud cuando se calcula desde las coincidencias, lo cual es de esperarse pues la absorción debe ser menor, sin embargo no decae lo suficiente pues aún tiene un comportamiento dependiente de la concentración.

En las tablas 5-3 a 5-6 se pueden encontrar los valores de las secciones eficaces en todos los casos, es decir, cuando hay un retraso entre los fotones y cuando son indistinguibles para ambas moléculas en todas sus concentraciones con los valores medidos desde las cuentas simples y desde las coincidencias registradas.

c (μM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Simples ($\tau = 0$)	Simples ($\tau = 0.66\text{ps}$)
120	$3.52 \pm 0.143 \times 10^{-20}$	$1.05 \pm 0.032 \times 10^{-19}$
500	$3.88 \pm 0.035 \times 10^{-20}$	$5.28 \pm 0.243 \times 10^{-20}$
1500	$2.24 \pm 0.027 \times 10^{-20}$	$2.62 \pm 0.186 \times 10^{-20}$

Tabla 5-3: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *ZnTPP* obtenidos de las pendientes de la figura 5-16.

c (μM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Coinc. ($\tau = 0$)	Coinc. ($\tau = 0.66\text{ps}$)
120	$3.00 \pm 0.643 \times 10^{-19}$	$-1.53 \pm 0.751 \times 10^{-20}$
500	$9.20 \pm 0.429 \times 10^{-20}$	$3.41 \pm 0.384 \times 10^{-20}$
1500	$4.98 \pm 0.267 \times 10^{-20}$	$2.81 \pm 0.223 \times 10^{-20}$

Tabla 5-4: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *ZnTPP* obtenidos de las pendientes de la figura 5-15.

c (μM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Coinc. ($\tau = 0$)	Coinc. ($\tau = 0.66\text{ps}$)
120	$2.49 \pm 0.088 \times 10^{-20}$	$1.88 \pm 0.073 \times 10^{-20}$
500	$9.94 \pm 0.620 \times 10^{-21}$	$8.79 \pm 0.529 \times 10^{-21}$
1500	$7.13 \pm 0.446 \times 10^{-21}$	$6.89 \pm 0.334 \times 10^{-21}$

Tabla 5-5: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *RhB* obtenidos de las pendientes de la figura 5-18.

c (μM)	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$	$\sigma_E(\text{cm}^2\text{molécula}^{-1})$
	Simples ($\tau = 0$)	Simples ($\tau = 0.66\text{ps}$)
120	$-3.97 \pm 0.067 \times 10^{-21}$	$-1.16 \pm 0.067 \times 10^{-22}$
500	$4.02 \pm 0.048 \times 10^{-21}$	$4.14 \pm 0.075 \times 10^{-21}$
1500	$2.61 \pm 0.023 \times 10^{-21}$	$2.95 \pm 0.018 \times 10^{-21}$

Tabla 5-6: Valores de σ_E para diferentes concentraciones de *RhB* obtenidos de las pendientes de la figura 5-19.

Es interesante comparar los órdenes de magnitud de estas últimas cuatro tablas con las tablas 5-2 y 5-1 pues es claro que en el caso de la fuente no colineal la eficiencia del proceso baja, esto puede deberse a que en el caso de la fuente con retrasos la interacción con las moléculas es menos localizada y por lo tanto es más difícil asegurar la interacción con una sola molécula.

El último análisis realizado consistió en seleccionar la potencia máxima y en lugar de tomar dos puntos en la posición del motor se hizo un escaneo completo, de forma que las coincidencias se registraron como función del retraso temporal entre los fotones. Este proceso se realizó para *RhB* con concentraciones de 1, 4.5, 10 y 58 mM y para tetrafenilporfirina en disoluciones con concentraciones de 17, 120, 500 y 1500 μm , en ambos casos el espectro de las parejas se limitó con un filtro de 40 nm alrededor de 800 nm. Los resultados de los escaneos se muestran en la figuras 5-21 y 5-22 para la *ZnTPP* y *RhB* respectivamente.

En la figura 5-21 se observan cinco curvas, cada una correspondiente a las cuatro concentraciones empleadas y al tolueno. Cada curva es el resultado de exponer 60 segundos los detectores y hacer un escaneo de 80 pasos. Como se puede notar, todas las curvas están en la misma posición y no hay una disminución en alguna parte de la gráfica. Dado que la absorción de dos fotones se da únicamente cuando los fotones llegan a la muestra de manera simultánea, se espera que dentro del tiempo de enredamiento haya *ETPA*, mientras que en desfases temporales mayores al T_e no se logre la excitación, de manera que las coincidencias no deberían disminuir por fuera del *peak*, sin embargo todas las fluctuaciones caen dentro del ruido del detector.

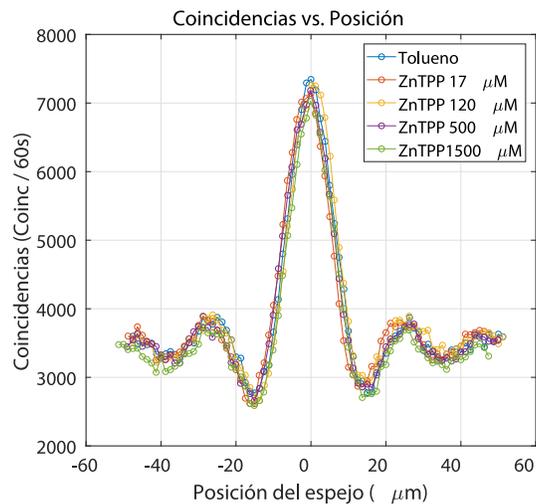


Figura 5-21: Coincidencias registradas como función del *delay* cuando las parejas se propagan a través de tolueno y de las soluciones de *ZnTPP* para diferentes concentraciones.

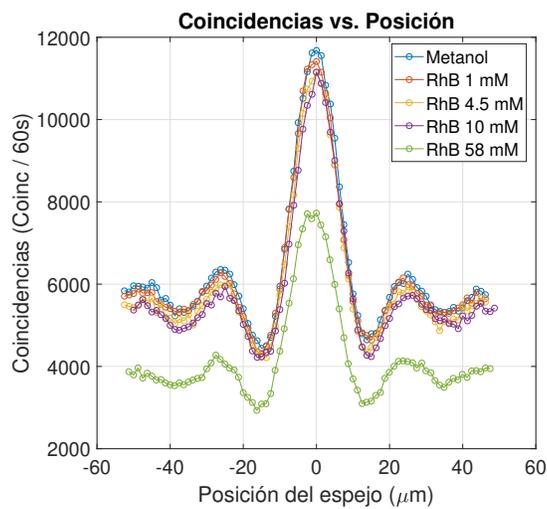


Figura 5-22: Coincidencias registradas como función del *delay* cuando las parejas se propagan a través de tolueno y de las soluciones de rodamina B para diferentes concentraciones.

Los resultados de este análisis para la rodamina B sí presentan una disminución, especialmente para la concentración de 58 mM. Sin embargo, como ya se mencionó, se espera que disminuya solamente dentro del tiempo de coherencia y que fuera de ese tiempo no se presente absorción de dos fotones y contrario a eso, la curva mostrada en la figura 5-22 disminuye en todo el intervalo de medición. Por ello lo que se hizo fue escalar las curvas de tal manera que la región fuera del tiempo de coherencia se empatara con la curva del solvente; este factor por el que se escaló era exclusivo de una concentración y se le aplicó a toda la curva. El resultado de ese escalamiento se muestra en la figura 5-23.

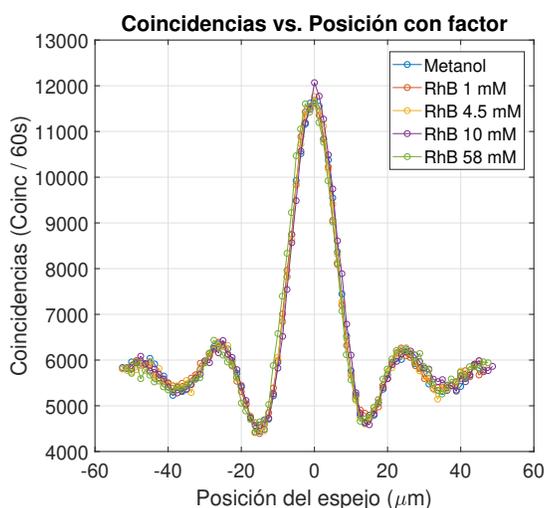


Figura 5-23: Coincidencias registradas como función del *delay* cuando las parejas se propagan a través de tolueno y de las soluciones de rodamina B para diferentes concentraciones.

Es fácil observar que este factor desplaza toda la curva de manera uniforme y empata perfecto con la gráfica obtenida para el metanol, es decir, en ninguna región del retraso temporal tienen efecto la molécula, pues no depende de la concentración y no disminuyen las coincidencias sólo en la región de interés, sino que la curva completa se desplaza hacia abajo. El que no haya una dependencia clara en la disminución de coincidencias como función tiempo de retraso entre los fotones, podría sugerir que gran parte del efecto registrado en las configuraciones anteriores se debe a pérdidas lineales sumadas a la contribución de *ETPA*.

Cuando se hacen mediciones de absorción de dos fotones en el régimen clásico es fácil

discriminar la señal de interés respecto a otro tipo de pérdidas, en especial las pérdidas lineales debido a dispersión o absorción de un solo fotón ya que *TPA* tiene un comportamiento cuadrático como función de la intensidad del campo mientras que los demás procesos que pueden afectar la medición crecen linealmente con el campo; en cambio para mediciones de *ETPA* esa distinción es claramente más complicada pues ahora el fenómeno que se quiere estudiar también tiene un comportamiento lineal respecto al flujo de parejas. En este sentido se han hecho esfuerzos recientes para poder dilucidar de forma clara la señal de absorción respecto a otras pérdidas que no son de interés dentro de los cuales, por supuesto, se encuentra también el presente trabajo[33], [34].

De los resultados obtenidos en la sección 5.1.2 se puede asegurar que hay una señal de absorción de dos fotones, sin embargo, al probar de forma directa el efecto que tiene la distinguibilidad o indistinguibilidad de los fotones sobre el efecto de *ETPA* la señal obtenida no es contundente, como ya se mostró en la sección 5.2. En este sentido es importante hacer una caracterización cuidadosa del fenómeno pues muchos de los resultados anteriores de este efecto no han reportado aún este tipo de pruebas [35], [32], [21].

Actualmente se sigue trabajando sobre este proyecto pero con otro esquema de medición donde se pretende medir la fluorescencia inducida por *ETPA*. Este nuevo sistema que se está implementando es ventajoso sobre los resultados mostrados en este trabajo pues permite tener una mejor tasa de señal a ruido y de esa forma se podrían medir señales más pequeñas de absorción de dos fotones entrelazados y además poder discriminar de manera precisa el efecto de *ETPA* de cualquier otra pérdida. Respecto a ésto último se ha demostrado que las mediciones de absorción de dos fotones por transmisión pueden sub o sobreestimar las medidas de la sección eficaz por lo que con el nuevo sistema de medición en fluorescencia también se evita ese problema [36]. Dentro del trabajo a futuro que se tiene proyectado para este estudio es la diferenciación clara de la señal de *ETPA* mediante las mediciones en fluorescencia y posteriormente implementar el experimento que permita realizar espectroscopía de estados virtuales, como se plantea en la referencia [37].

Capítulo 6

Conclusiones

Se midió la tasa de absorción de dos fotones entrelazados de las moléculas de rodamina B y porfirina de zinc y se comprobó que su relación con el flujo de fotones incidentes en la muestra sigue un comportamiento lineal, justo como se esperaba por las discusiones realizadas en el capítulo 3. A partir de la tasa de absorción se obtuvieron las secciones eficaces de absorción de dos fotones entrelazados para rodamina B en solución en metanol y para tetrafenilporfirina de zinc en solución en tolueno, ver figuras 5-8 y 5-11. Se estudió el comportamiento de su sección eficaz como función de la concentración de las soluciones, obteniendo valores congruentes con los resultados mostrados en [20].

Se propuso e implementó un segundo arreglo experimental bajo el mismo esquema de medición, lo que permitió controlar los tiempos de llegada de los fotones a la muestra y poder estudiar la dependencia de $ETPA$ en las correlaciones temporales de las parejas. En este caso también se observó el comportamiento lineal que debe seguir la absorción de parejas de fotones entrelazados, sin embargo los valores de las secciones eficaces obtenidas para este segundo caso son menores que las que se registraron durante la primera configuración.

Con el mismo arreglo experimental se implementó un esquema de medición diferente: registrando mediciones de coincidencias como función del retraso temporal entre los fotones; en

este esquema nuevamente se obtuvieron resultados que no eran esperados si se considera el desarrollo y la discusión mostrada en el capítulo 4. Los datos indican que hay una disminución de coincidencias cuando los fotones tienen un *delay* entre ellos mayor al tiempo de coherencia implicando que en el experimento hay pérdidas de coincidencias por fenómenos diferentes a *ETPA*.

Se propone un nuevo esquema de medición en el que se logre discernir entre la señal de absorción de dos fotones individuales y pérdidas lineales, como dispersión, pues las técnicas de medición de *TPA* basadas en transmisión pueden presentar datos inconsistentes [36]. El sistema propuesto, y actualmente en implementación, está basado en mediciones de fluorescencia inducida por *ETPA* lo que permitirá incrementar la tasa de señal a ruido y poder discriminar de manera sencilla la señal de absorción de dos fotones. En el sistema de fluorescencia sugerido se debe estudiar inicialmente la molécula de rodamina B pues la eficiencia cuántica de fluorescencia de *ZnTPP* es considerablemente baja.

Apéndice A

Curvas de coincidencias obtenidas con la fuente en el régimen no colineal.

A continuación se presentan las curvas obtenidas al registrar las coincidencias y las cuentas simples que se propagaban a través de la solución y a través del solvente para ambas moléculas. Estas mediciones se tomaron con la fuente no colineal y a partir de estas curvas se calcularon las tasas de absorción de cada sistema molecular, siguiendo el procedimiento explicado en la sección 5.1.

Como se puede ver, la diferencia es mínima a simple vista y no se puede asegurar que haya alguna tendencia de separación entre ellas, sin embargo, una vez que se realiza la resta de las cuentas a través del solvente con las cuentas a través de las soluciones con diferentes concentraciones se obtiene el comportamiento lineal que se espera para la absorción de dos fotones entrelazados, como se puede observar en las figuras 5-15, 5-16, 5-18 y 5-19 .

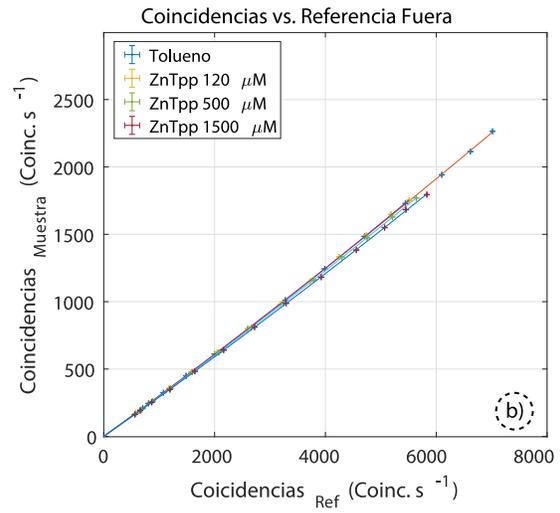
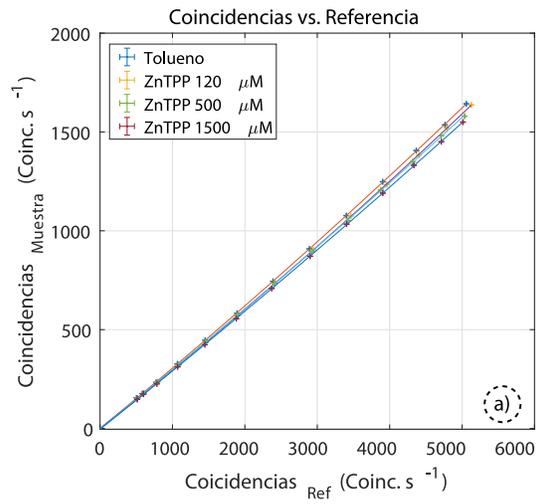


Figura A-1: a) Coincidencias cuando $\tau = 0$ ps y b) cuando $\tau = 0.66$ ps, registradas a través de tolueno y la solución de *ZnTPP* en configuración no colineal.

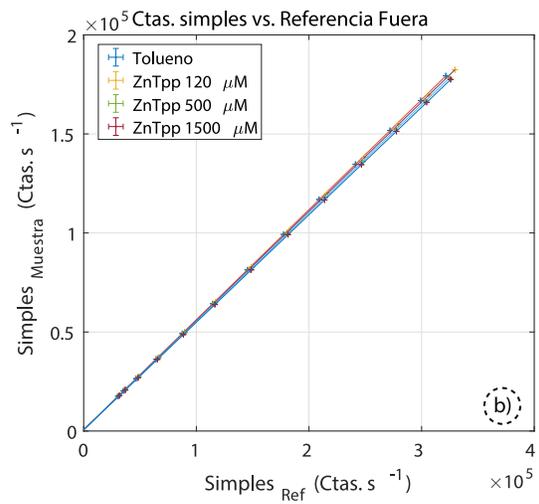
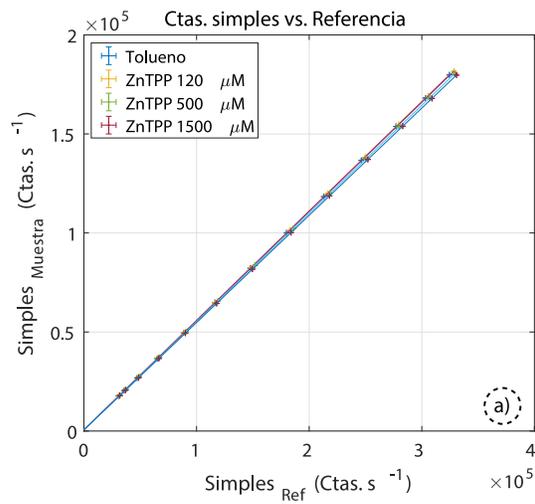


Figura A-2: a) Cuentas simples cuando $\tau = 0$ ps y b) cuando $\tau = 0.66$ ps, registradas a través de tolueno y la solución de *ZnTPP* en configuración no colineal.

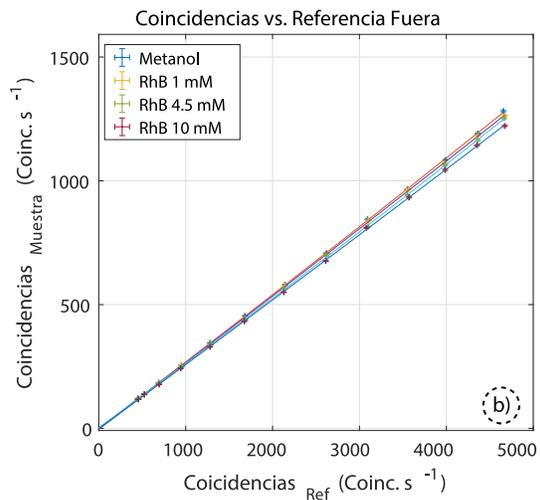
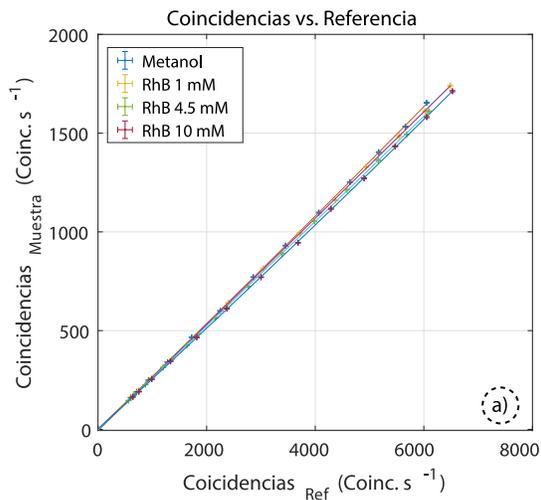


Figura A-3: a) Coincidencias cuando $\tau = 0$ ps y b) cuando $\tau = 0.66$ ps, registradas a través de metanol y la solución de RhB en configuración no colineal.

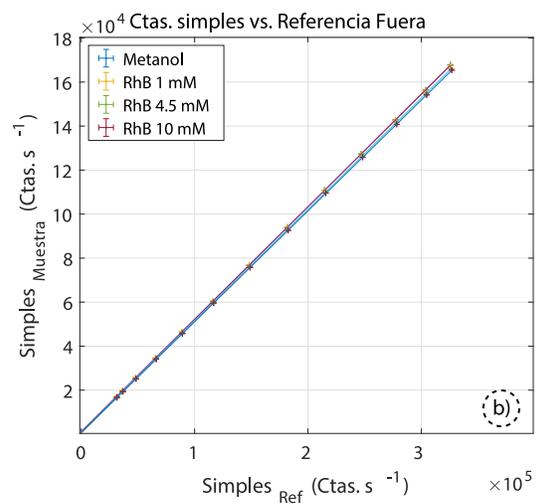
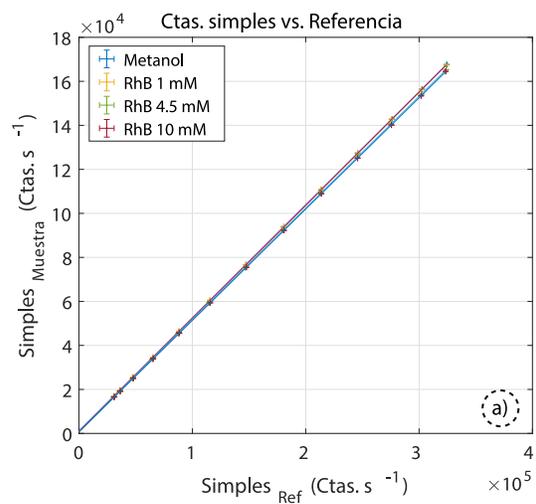


Figura A-4: a) Cuentas simples cuando $\tau = 0$ ps y b) cuando $\tau = 0.66$ ps, registradas a través de metanol y la solución de RhB en configuración no colineal.

Bibliografía

- [1] GÖPPERT-MAYER, M. (1931). Elementary processes with two quantum transitions, *Annalen der Physik* **9**(401), 273-294.
- [2] KAISER, W. y GARRETT, C. G. B. (1961). Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 229-231.
- [3] FLEMING, G. R., (1986) Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy, New York, USA., Oxford University Press.
- [4] BONIN, K. D., y MCILRATH, T. J. (1984). Two-photon electric-dipole selection rules, *J. Opt. Soc. Am.* **1**, 52-55.
- [5] SALEH, B. E. A., JOST, B M., FEI, H. B. y TEICH, M. C. (1998). Entangled-Photon Virtual-State Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **80**(16), 3483-3486.
- [6] FEI, H.B., JOST, B.M., POPESCU, S., SALEH, B.E., y TEICH, M.C. (1997). Entanglement-Induced Two-Photon Transparency, *Phys. Rev. Lett.* **78**(9), 1679-1682.
- [7] Peřina, J. JR., SALEH, B.E. y TEICH, M.C. (1998). Multiphoton absorption cross section and virtual-state spectroscopy for the entangled n-photon state, *Phys. Rev. A.* **57**(5), 3972-3986.
- [8] DENK W., STRICKLER J. y WEBB W. (1990). Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science.* **248**(4951), 73-76.

- [9] LAKOWICZ J.R. (2006) Principles of Fluorescence Spectroscopy. , Boston, MA, Springer.
- [10] LINDON, J. C. (2000) Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Hertfordshire, U.K., *Academic Press*.
- [11] MOLLOY, B.R. (1968). Two-Photon Absorption and Field Correlation Functions, *Phys. Rev.* **175**(5), 1555-1563.
- [12] LEÓN-MONTIEL, R.J., SVOZILÍK, J., SALAZAR-SERRANO, L.J. y TORRES, J.P. (2013). Role of the spectral shape of quantum correlations in two-photon virtual-state spectroscopy, *New J. Phys.* 15.
- [13] LEÓN-MONTIEL, R.J. Down-converted photons in a Type-II SPDC process, *Notas personales sin publicar*.
- [14] JAVANAINEN. J. y GOULD, P.L. (1990). Linear intensity dependence of a two-photon transition rate, *Phys. Rev. A.* **41**(9), 5088-5091.
- [15] KELLER, T. E. y RUBIN, M. H. (1997) Theory of two-photon entanglement for spontaneous parametric down-conversion driven by a narrow pump pulse. *Phys. Rev. A*, **56**(2), 1534-1541.
- [16] MANDEL, L. y WOLF, E. (1995). Optical coherence and quantum optics, NY., USA. *Cambridge University Press*.
- [17] SHIH, Y. (2003). Entangled biphoton source—property and preparation. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1009–1044.
- [18] LEÓN-MONTIEL, R.J. Two-photon absorption with indistinguishable photons, *Notas personales sin publicar*.
- [19] GUCCIONE, R. y VAN KRANENDONK, J., (1965). Theory of Higher Multipole Contributions to Two-Photon Absorption Processes, *Phys. Rev. Lett.* **14**(15), 383-384.

- [20] VILLABONA-MONSALVE, J.P., CALDERÓN-LOSADA, O., PORTELA-NUÑEZ, M. y VALENCIA, A. (2017). Entangled Two Photon Absorption Cross Section on the 808 nm Region for the Common Dyes Zinc Tetraphenylporphyrin and Rhodamine B, *J. Phys. Chem. A* **121**, 7869-7875.
- [21] HARPHAM, M. R., SUZER, O., MA, C.-Q., BAUERLE, P. y GOODSON, T. (2009). Thiophene dendrimers as entangled photon sensor materials, *J. Am. Soc. Chem.* **131**, 973-979.
- [22] PÉREZ-ARJONA, I., DE VALCÁRCEL G. J. y ROLDÁN, E. (2003). Two-Photon Absorption, *Rev. Mex. Fis.*, **49**(1), 91-100.
- [23] Fox, M., (2006). *Quantum Optics. An Introduction*, USA N.Y., Oxford University Press.
- [24] Guccione-Gush, R., Gush, H.P. y Van Kranendonk, J. (1967). Theory of Two-Photon Absorption, *Canadian Journal of Physics*, **45**, 2513-252.
- [25] HONG, C.K., OU Y.Z., y MANDEL, L. (1987). Measurement of Subpicosecond Time Intervals between Two Photons by Interference, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(18), 2044-2046.
- [26] KWIAT, P. G., STEINBERG, A. M. y CHIAO, R. Y. (1992). *Phys. Rev. Lett.* **45**(11), 7729-7739.
- [27] BRAŃCZYK, A.M. (2017). Hong Ou Mandel Interference. arXiv:1711.00080 [quant-ph]
- [28] GRICE W. P., and WALMSLEY I.A. (1997). Spectral information and distinguishability in type-II down-conversion with a broadband pump, *Phys. Rev. A*, **56**(2), 1627-1634.
- [29] LAKOWICZ, J. R., (2002). *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, NY., USA. Kluwer Academic Publishers
- [30] Material and Technical Information. (2019). Jena, DEU.: Hellma. Recuperado de <https://www.hellma.com/en/laboratory-supplies/cuvettes/material-and-technical-information/>

- [31] FEDRIZZI A., HERBST T., POPPE A., JENNEWIEN T. and ZEILINGER A. (2007). A wavelength-tunable fiber-coupled source of narrowband entangled photons, *Opt. Express*, **15**, 15377-15386.
- [32] HARPHAM, M. R., SÜZER, O., MA, C.-Q., BÄUERLE, P. y GOODSON, T. (2009) Thiophene dendrimers as entangled photon sensor materials, *J. Am Chem. Soc.*, **131**, 973-979.
- [33] MIKHAYLOV A., MAZUREK, M. D., PARZUCHOWSKI, K. M., GERRITS, T., STEVENS, M. J. y JIMENEZ, R. A new approach for measuring of two-photon absorption using entangled photon pair excitation, *cqo-11 The Rochester Conference on Coherence and Quantum Optics* Publicado en Septiembre 2019
- [34] TABAKAEV, D., HAACK, G., ZBINDEN, H. y THEW, R. T. On the role of entanglement in entangled two-photon absorption molecular spectroscopy, Disponible en línea a través de arXiv:1910.07346v3.
- [35] LEE, D. y GOODSON, T. III. (2006) Entangled Photon Absorption in an Organic Porphyrin Dendrimer, *J. Phys. Chem. B* **51**(110), 25582-25585.
- [36] OULIANOV, D.A., TOMOV, I.V., DVORNIKOV, S.A. y RENTZEPIS, P.M. (2001), Observations on the measurement of two-photon absorption cross-section. *Opt. Communications*, **191**, 235-243.
- [37] LEÓN-MONTIEL, R.J., SVOZILÍK, J., TORRES, J.P. y U'REN, A.B. (2019) Temperature-Controlled Entangled-Photon Absorption Spectroscopy *Phys. Rev. Lett.* **123**.